

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Núcleo de Pós Graduação em Física

TESE DE DOUTORADO

Estudo da luminescência persistente em cerâmicas de

$\text{Sr}_{1-x-y}\text{M}_z\text{Al}_{(2-z)}\text{O}_4: \text{Eu}_x^{2+}, \text{Dy}_y^{3+}$ (M= B, Ge) e

$\text{Ca}_{1-x-y}\text{B}_z\text{Al}_{(2-z)}\text{O}_4: \text{Eu}_x^{2+}, \text{Nd}_y^{3+}$ sinterizadas a laser

Ylla Grasielle dos Santos Alves

Fevereiro de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Cidade Universitária “Prof. José Aloísio de Campos”

São Cristóvão - Sergipe - Brasil

Estudo da luminescência persistente em cerâmicas de

$\text{Sr}_{1-x-y}\text{M}_z\text{Al}_{(2-z)}\text{O}_4: \text{Eu}_x^{2+}, \text{Dy}_y^{3+}$ (M= B, Ge) e

$\text{Ca}_{1-x-y}\text{B}_z\text{Al}_{(2-z)}\text{O}_4: \text{Eu}_x^{2+}, \text{Nd}_y^{3+}$ sinterizadas a laser

Ylla Grasielle dos Santos Alves

Tese de Doutorado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, para obtenção do título de Doutora em Física.

Orientador: Dr. Ronaldo Santos da Silva

São Cristóvão
2019

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Alves, Ylla Grasielle dos Santos
A474e Estudos da luminescência persistente em cerâmicas de $\text{Sr}_{1-x-y}\text{M}_z\text{Al}_{(2-z)}\text{O}_4:\text{Eu}_x^{2+}, \text{Dy}_y^{3+}$ ($\text{M}=\text{B}, \text{Ge}$) e $\text{Ca}_{1-x-y}\text{B}_z\text{Al}_{(2-z)}:\text{Eu}_x^{2+}, \text{Nd}_y^{3+}$ sinterizadas a laser / Ylla Grasielle dos Santos Alves ; orientador Ronaldo Santos da Silva. - São Cristóvão, 2019.
116 f. : il.

Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Matéria condensada. 2. Luminescência. 3. Alumínio. 4. Aluminato de cálcio. 5. Estrôncio. 6. Boro. 7. Sinterização. I. Silva, Ronaldo Santos da orient. II. Título.

CDU 53:66.017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Núcleo de Pós-Graduação em Física

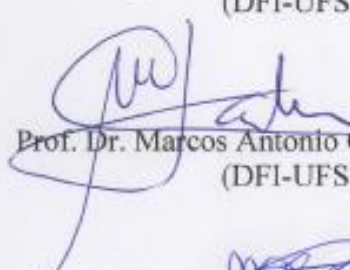
***“Estudo da luminescência persistente de cerâmicas de
 $Sr_{1-x-y}M_zAl_{2-z}O_4:Eu_x,Dy_y$ e $Ca_{1-x-y}B_zAl_{2-z}O_4:Eu_x,Nd_y$
($M= B, Ge$) sinterizadas a laser”***


por


Ylla Grasielle dos Santos Alves

Tese de doutorado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e dois de fevereiro do ano dois mil e dezenove perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:


Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva
(DFI-UFS)


Prof. Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos
(DFI-UFS)


Prof. Dr. Marcos Vinicius dos Santos Rezende
(DFI-UFS)


Profa. Dra. Lilian Menezes de Jesus
(IF-UFSCAR)


Prof. Dr. Jerre Cristiano Alves dos Santos
(CETEC-UFRB)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa- POSGRAP
Núcleo de Pós-Graduação em Física - NPGFI

Cidade Universitária "José Aloísio de Campos"
49.100-000 - São Cristóvão - SE - Brasil

Ata da sessão pública de defesa da tese de doutorado da aluna **Ylla Grasiella dos Santos Alves**, candidata ao título de doutor em Física na área de concentração em Física da Matéria Condensada.

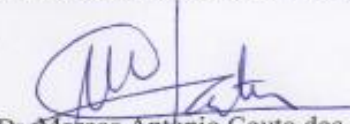
5

Ao vigésimo segundo dia do mês de fevereiro do ano de dois mil e dezenove, às catorze horas, na sala 23 do núcleo de pós-graduação em física da Universidade Federal de Sergipe, reuniram-se os membros da banca examinadora constituída para examinar a candidata **Ylla Grasiella dos Santos Alves**. A comissão examinadora foi composta pelos professores doutores Ronaldo Santos da Silva, presidente da banca, Marcos Antonio Couto dos Santos, Marcos Vinícius dos Santos Rezende, Lillian Menezes de Jesus e Jerre Cristiano Alves dos Santos. Dando início aos trabalhos, o professor Ronaldo Santos da Silva comunicou aos presentes a finalidade da reunião, passando em seguida a palavra à candidata. Esta, então, expôs oralmente o trabalho da tese intitulado "*Estudo da luminescência persistente de cerâmicas de $Sr_{1-x}M_2Al_{2-x}O_4:Eu_xDy_y$ e $Ca_{1-x}B_2Al_{2-x}O_4:Eu_xNd_y$ ($M = B, Ge$) sinterizadas a laser*". Concluída a exposição, a candidata foi arguida pela banca examinadora, que considerou a tese APROVADA. Assim sendo, deve a Universidade Federal de Sergipe expedir o respectivo diploma de doutor em Física, na forma da lei. Para constar foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Banca Examinadora. Cidade Universitária "Professor José Aloísio de Campos", 22 de fevereiro de 2019.

25


Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva (DFI-UFS)


30


Prof. Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos (DFI-UFS)

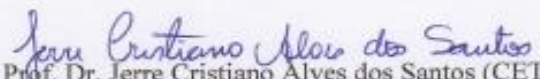
35

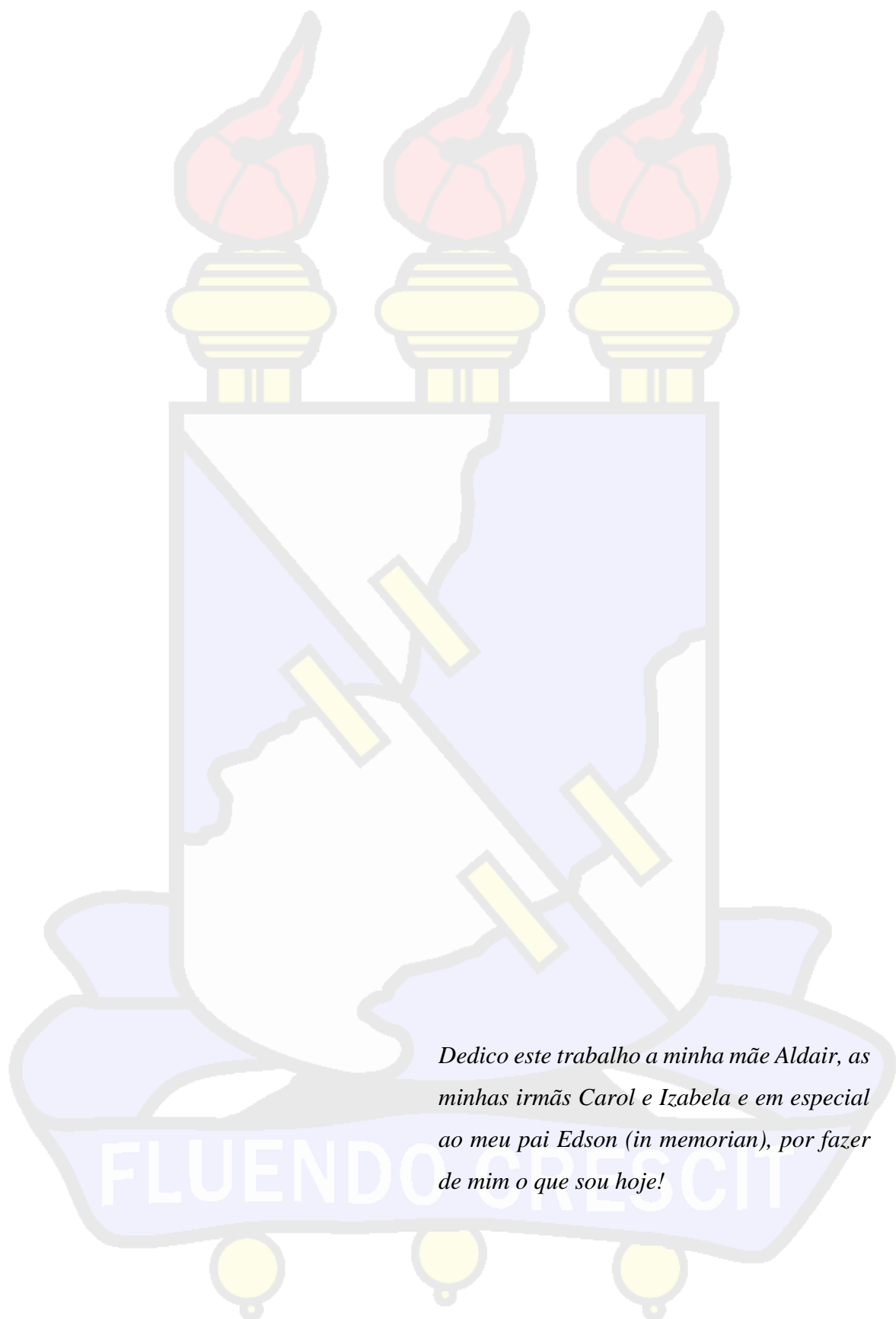

Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende (DFI-UFS)

40


Profa. Dra. Lillian Menezes de Jesus (IF-UFSCAR)

45


Prof. Dr. Jerre Cristiano Alves dos Santos (CETEC-UFRB)



*Dedico este trabalho a minha mãe Aldair, as
minhas irmãs Carol e Izabela e em especial
ao meu pai Edson (in memorian), por fazer
de mim o que sou hoje!*

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, por não me deixar fraquejar nessa longa caminhada.

Agradeço a minha mãe Aldair por todo apoio e amor recebido. As minhas irmãs Carol e Izabela pela força, carinho e paciência nos meus momentos de insegurança. É com imenso orgulho e dor, ao mesmo tempo, que agradeço ao meu PAI Edson (*in memorian*) por me dar uma oportunidade de vida que nem imaginava ser possível, por fazer de mim o que sou hoje! Sei que onde estiver, está muito feliz com essa conquista. Agradeço a minha segunda mãe Guguinha pelo amor e suas orações diárias. Agradeço ao meu orientador Ronaldo pela oportunidade e confiança depositada, pelos ensinamentos não apenas acadêmicos, mas também de vida. Agradeço também ao grupo de pesquisa *GNF* pelos ensinamentos compartilhados.

Em especial, agradeço ao meu esposo Yuri por todo amor e paciência em toda minha trajetória. Obrigada por constantemente mostrar-me que sempre posso ir além, te amo muito!

Gostaria de agradecer aos amigos que a UFS me deu e que pretendo levar para vida, Erilaine, Edielma, Yvens, Fabinara, Ivani, Thiago e Larissa. Obrigada pela força que me deram em muitos momentos difíceis. Agradeço ao meu grande amigo de infância Renan, pela amizade, carinho e apoio que sempre tem me dado.

Gostaria de agradecer a família Monte Pedral, principalmente a Alice que me acolheu e me proporcionou tantos momentos incríveis. Em especial, agradeço a menina Joseane por me dar força em tantos momentos difíceis e por fazer de minha estadia em Portugal ainda mais especial.

Agradeço aos professores do NPGFI pelos ensinamentos, ao grupo de pesquisa da Faculdade de Ciências do Porto, em especial ao professor Agostinho e ao Rui pelo acolhimento recebido, ao grupo *GFHybrids* do Instituto de Materiais da Universidade de Aveiro, em especial ao professor Luís pela receptividade e oportunidade e ao Centro para Materiais Ópticos e Tecnologia de Engenharia na Carolina do Sul pela disponibilidade.

Ao CNPq, CAPES e FAPITEC pelo apoio financeiro indispensável para a realização do trabalho.

Enfim, a todos que contribuíram de forma significativa para a realização desse trabalho.

Muito obrigada a todos!!

*“Quando a vida bater forte e a sua alma sangrar.
Quando esse mundo pesado lhe ferir, lhe esmagar.
É hora do recomeço. Recomece a lutar.*

*Quando tudo for escuro e nada iluminar.
Quando tudo for incerto e você só duvidar.
É hora do recomeço. Recomece a acreditar.*

*Quando a estrada for longa e seu corpo fraquejar.
Quando não houver caminho nem um lugar pra chegar.
É hora do recomeço. Recomece a caminhar.*

*Quando o mal for evidente e o amor se ocultar.
Quando o peito for vazio e o abraço faltar.
É hora do recomeço. Recomece a amar.*

*Quando você cair e ninguém lhe amparar.
Quando a força do que é ruim conseguir lhe derrubar.
É hora do recomeço. Recomece a levantar.*

*E quando a falta de esperança decidir lhe açoitar.
Se tudo que for real for difícil suportar.
É hora do recomeço. Recomece a sonhar.*

*É preciso de um final pra poder recomeçar.
Como é preciso cair pra poder se levantar.
Nem sempre engatar a ré significa voltar”.*

(Bráulio Bessa)

Sumário

Sumário.....	i
Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Tabelas	v
Lista de Figuras	vi
Capítulo 1 - Introdução e objetivos	1
1.1. Introdução	2
1.2. Objetivos	4
1.3. Estruturação do trabalho	5
Capítulo 2 – Fundamentação teórica	6
2.1. Luminescência	7
2.2. Modelos de luminescência persistente	8
2.2 Lantanídeos	11
2.3. Sinterização e sinterização a laser	13
2.4. O estado da arte do MAl_2O_4 (M= Sr, Ca)	17
2.5. Processo de redução do Eu^{3+} na matriz MAl_2O_4 (M = Sr, Ca)	20
2.6. Efeitos do boro e do germânio na matriz MAl_2O_4 (M = Sr, Ca)	22
Capítulo 3 – Técnicas experimentais e Metodologia	23
3.1 Método de Pechini	24
3.2 Análise térmica diferencial e termogravimetria	26
3.3 Sinterização a laser	27
3.4 Difratometria de raios X	31
3.5 Espectroscopia Raman	32
3.6 Microscopia eletrônica de varredura	33
3.7 Caracterização óptica	34
3.7.1 . Fotoluminescência	34
3.7.2 . Tempo de decaimento	35
3.7.3 Transmitância	35
Capítulo 4 – Resultados e discussões	37
4.1. Produção das amostras	38

4.1.1.	<i>Síntese dos pós</i>	38
4.1.2.	<i>Sinterização a laser e caracterização micro estrutural</i>	41
4.1.3.	<i>Caracterização estrutural</i>	49
4.1.4.	<i>Conclusões parciais</i>	55
4.2.	Espectros de emissão fotoluminescente	56
4.2.1.	<i>Caracterização PL do SABED à temperatura ambiente</i>	56
4.2.2.	<i>Dependência do espectro PL do SABED com a temperatura</i>	59
4.2.3.	<i>Tempo de decaimento luminescente para o SABED</i>	66
4.2.4.	<i>Transmitância difusa do SABED</i>	68
4.2.5.	<i>Conclusões Parciais</i>	69
4.3.	Caracterização óptica do SAGED	70
4.4.	Proposta para o mecanismo de luminescência persistente do SABED	77
4.5.	Caracterização óptica para o $\text{CaBaAl}_2\text{O}_4$: Eu, Nd (CABEN)	79
4.5.1.	<i>Espectros de PL do CABEN</i>	79
4.5.2.	<i>Tempo de decaimento luminescente do CABEN</i>	82
4.5.3.	<i>Transmitância óptica do CABEN</i>	83
4.5.4.	<i>Conclusões Parciais</i>	85
Capítulo 5 – Conclusões		86
Capítulo 6 – Sugestões para trabalhos futuros		89
Referências Bibliográficas		91
Anexo I – Produção acadêmica		98

Resumo

Materiais que apresentam emissão de luz por um longo período de tempo após cessada a excitação têm recebido uma notável atenção da comunidade científica nas últimas décadas. Dentre eles, os aluminatos de estrôncio (SrAl_2O_4) e de cálcio (CaAl_2O_4), quando dopados com Eu^{2+} e codopados com Dy e Nd, respectivamente, apresentam luminescência persistente visível a olho nu por um longo período. Neste trabalho foi investigada a influência do boro e germânio nas propriedades (micro)estruturais e ópticas de cerâmicas de $\text{SrMAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy (M= B, Ge) e $\text{CaBAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Nd sinterizadas a laser. Os pós foram produzidos pelo método dos precursores poliméricos e as cerâmicas sinterizadas a laser. Para a caracterização das amostras, foram utilizadas as técnicas de análise térmica diferencial, termogravimetria, difratometria de raios X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, fotoluminescência a e transmitância óptica. As cerâmicas sinterizadas a laser apresentaram boa homogeneidade em todo o corpo cerâmico e transmitância entre 45 a 60% numa faixa espectral de 400 à 800 nm, com estabilização da fase monoclínica em ambas as matrizes. Adicionalmente, todas as amostras apresentaram emissão característica da transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} com luminescência persistente por até 30 minutos. Nas cerâmicas de $\text{SrMAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy foi confirmada a ocupação do Eu^{2+} nos dois sítios não equivalentes do estrôncio e sua correlação com tempo de decaimento luminescente das cerâmicas.

Abstract

Materials that present light emission for a long period of time after ceased the excitation have received remarkable attention from the scientific community in the last decades. Among them, strontium (SrAl_2O_4) and calcium (CaAl_2O_4) aluminates, when doped with Eu^{2+} and coded with Dy^{3+} and Nd^{3+} , respectively, present persistent luminescence visible to the naked eye. In this work, it was studied the boron and germanium influence on (micro)structural and optical properties of the $\text{SrMAI}_2\text{O}_4: \text{Eu, Dy}$ ($\text{M} = \text{B, Ge}$) and $\text{CaBAI}_2\text{O}_4: \text{Eu, Nd}$ laser sintered ceramics. The powders were produced by the polymeric precursors method and the ceramics were laser sintered. For the samples characterization differential thermal analysis, thermogravimetry, X-ray diffractometry, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, photoluminescence and optical transmittance were used. The laser-sintered ceramics presented good homogeneity throughout the ceramic body and transmittance between 45 and 60% in a spectral range from 400 to 800 nm, with the stabilization of the monoclinic phase for both matrices. Additionally, all samples presented characteristic emission from the Eu^{2+} , $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ transition and persistent luminescence up to 30 min. In $\text{SrMAI}_2\text{O}_4: \text{Eu, Dy}$ ceramics was confirmed the occupation of Eu^{2+} in the two non-equivalent strontium sites and its correlation with the luminescent decay.

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Proporções estequiométricas e suas respectivas nomenclaturas. As letras representam: S – Estrôncio; C – Cálcio; A – Alumínio; B – Boro; E – Európio; D – Disprósio; N – Neodímio; G – Germânio. Os números representam as concentrações dos dopantes em mol%, na ordem B, Eu e Dy ou Nd. 26

Tabela 2 - Parâmetros obtidos através dos ajustes de três exponenciais para os decaimentos luminescentes das amostras CABEN sinterizadas a laser. 83

Lista de Figuras

Figura 1 - Exemplos de aplicações de materiais que apresentam luminescência persistente no nosso cotidiano.	3
Figura 2 - Esquema ilustrativo do mecanismo de luminescência a) Íon ativador (A), b) Transferência de energia do sensibilizador (S) para o ativador (A) na rede hospedeira. A ativador no estado fundamental, A_1^* e A_2^* ativador no primeiro e segundo estado excitado, S sensibilizador no estado fundamental, S_1^* e S_2^* sensibilizador no primeiro e segundo estado excitado. Adaptado pela autora [WU et al., 2017].	8
Figura 3 - Esquema ilustrativo do mecanismo de luminescência persistente proposto por Clabal et al. Adaptado pela autora. [CLABAU et al., 2005].	10
Figura 4 - Esquema ilustrativo para o mecanismo de luminescência persistente proposto por Brito et al. [BRITO et al., 2012].	11
Figura 5 - Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s para o íon Gd^{+} [WYBOURNE, 1965].	12
Figura 6 - Raios atômicos e iônicos para toda a série dos lantanídeos [OLIVEIRA, 2016].	13
Figura 7 - Esquema ilustrativo dos fenômenos básicos que ocorrem durante o processo de sinterização sob a força motriz. Adaptado pela autora [KANG, 2005].	14
Figura 8 - Esquema ilustrativo da densificação de um pó compactado em função do tempo de sinterização. Adaptado pela autora [GERMAN, 1996].	15
Figura 9 - Esquema ilustrativo da geração de luz no laser de CO_2	17
Figura 10 – Imagem ilustrativa das possíveis estruturas cristalográficas para o $SrAl_2O_4$ (a) estrutura hexagonal, (b) estrutura monoclinica. Adaptado pela autora [ROJAS-HERNANDEZ et al., 2018].	18
Figura 11 – Imagem ilustração das possíveis estruturas cristalográficas para o $CaAl_2O_4$ (a) estrutura hexagonal, (b) estrutura monoclinica. Adaptado pela autora [ZHANG et al., 2015].	19
Figura 12 - Esquema ilustrativo do processo de síntese do $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ (SABED) pelo Método dos Precursores Poliméricos.	25
Figura 13 - Esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado no processo de sinterização a laser [SANTOS et al., 2019].	28
Figura 14 - Determinação da densidade de potência incidente na amostra (a) quantificação da potência total do feixe laser, medida por um fotodetector, em função da posição de uma lâmina que se desloca perpendicularmente à direção de propagação do feixe (b) derivada da curva anterior possibilitando calcular a densidade de potência através da largura meia altura da curva.	29
Figura 15 - Imagem ilustrativa da rampa utilizada no processo de sinterização a laser para as amostras SABED com a distância da lente a amostra de 15cm.	30
Figura 16 - Imagem ilustrativa da rampa utilizada no processo de sinterização a laser para as amostras CABEN com a distância da lente a amostra de 20cm.	30
Figura 17 - Representação esquemática da difração de raios X por planos cristalinos.	32
Figura 18 - Esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado para as medidas de transmitância óptica difusa.	36

Figura 19 - Curva de DTA/TG para a solução precursora do SABED3_1_05 após a secagem a 100°C/24h (a) SABED3_1_05 e (b) CABEN3_1_05. Em detalhe está destacada a região referente ao 3° estágio do pó após a pré calcinação a 600°C por 5h.	39
Figura 20 - Difrátogramas de raios X em função da temperatura de calcinação em forno convencional. (a) SABED3_1_05. (b) CABEN3_1_05, em detalhe está destacado o desdobramento do pico referente ao plano cristalino (300).	41
Figura 21 - Imagens de MEV da superfície da cerâmica SABED sinterizada a laser com densidade de potência 0,19 W/mm ² . Em detalhe é apresentado a base utilizada no processo de sinterização das cerâmicas constituída do mesmo material da amostra. (a) cerâmica sinterizada sem a utilização da base (b) cerâmica sinterizada com o auxílio da base.	42
Figura 22 - Imagens de MEV para as cerâmicas (a) SABED1_1_05, (b) SABED3_1_05 e (c) SABED8_1_05 sinterizadas a laser numa densidade de potência de 0,46W/mm ² .	43
Figura 23 - Imagens de MEV para cerâmicas (a) CABEN1_1_05, (b) CABEN3_1_05 e (c) CABEN8_1_05 sinterizadas a laser com densidade de potência de 0,59 W/mm ²	44
Figura 24 - Imagens de MEV para cerâmica SAGED3_1_05 sinterizada a laser com densidade de potência de 0,46 W/mm ²	45
Figura 25 - Imagens de MEV da superfície fraturada (seção transversal) das cerâmicas sinterizadas numa densidade de potência 0,46 W/mm ² (a) SABED1_01_01, (b) SABED3_01_01, (c) SABED8_01_01, (d) SABED1_1_05, (e) SABED3_1_05, (f) SABED8_1_05, todas com espessura de 0,7 mm.	46
Figura 26 - - Imagens de MEV da superfície fraturada (seção transversal) das cerâmicas sinterizadas numa densidade de potência 0,59 W/mm ² (a) CABEN1_05_05, (b) CABEN3_05_05, (c) CABEN8_05_05, (d) CABEN1_1_05, (e) CABEN3_1_05, (f) CABEN8_1_05.....	47
Figura 27 - Imagens de MEV da superfície central fraturada para as cerâmicas (a) SABED3_1_05 e (b) SAGED3_1_05, ambas com espessura de 0,7 mm.....	48
Figura 28 - Cerâmicas sinterizadas a laser em atmosfera aberta (a) SABED e SAGED numa densidade de potência de 0,46 W/mm ² (b) CABEN numa densidade de potência de 0,59 W/mm ² , após cessada a irradiação UV. Fotos das cerâmicas 10s após cessada a irradiação.	49
Figura 29 - Difrátogramas de raios X das para todas as cerâmicas de (a) SABED e SAGED, (b) CABEN sinterizadas a laser.	50
Figura 30 - Espectros Raman para diferentes regiões da amostra SABED sinterizada a laser. (a) SABED1_01_01, (b) SABED3_01_01, (c) SABED8_01_01, (d) SABED1_1_05, (e) SABED3_1_05 e (f) SABED8_1_05.....	51
Figura 31 - Espectros Raman para diferentes regiões da amostra SAGED sinterizada a laser.....	52
Figura 32 - Espectros Raman para diferentes regiões da amostra CABEN sinterizadas a laser. (a) CABEN1_05_05, (b) CABEN3_05_05, (c) CABEN8_05_05, (d) CABEN1_1_05, (e) CABEN3_1_05 e (f) CABEN8_1_05.	53
Figura 33 - Espectros Raman da região central para todas as cerâmicas (a) SABED e SAGED; (b) CABEN, sinterizadas a laser.	54

Figura 34 - Espectro de emissão do SABED medidos à temperatura ambiente sob excitação em 365 nm.	56
Figura 35 - Espectro de emissão do SABED medidos à temperatura ambiente sob excitação no comprimento de onda de 275 nm, destacando as emissões característica do Eu^{3+}	57
Figura 36 - Espectro de excitação do SABED medidos à temperatura ambiente monitorado em 513 nm.	59
Figura 37 - Espectros de emissão em diferentes temperaturas excitados em 365 nm para amostras (a) SABED1_1_05, (b) SABED3_1_05, (c) SABED8_1_05, (d) SABED3_01_01.	60
Figura 38 - Razão entre as áreas sob as curvas referentes as bandas do <i>EuSítio I do Sr</i> e <i>EuSítio II do Sr</i> do espectro de emissão monitorado em 365 nm em função da temperatura. As linhas são apenas guia para os olhos.	62
Figura 39 - Espectros de excitação em diferentes temperaturas excitados no comprimento de onda de 513 nm para as cerâmicas (a) SABED1_1_05, (b) SABED3_1_05, (c) SABED8_1_05 (d) SABED3_01_01.	63
Figura 40 - Espectros de emissão em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm, destacando a emissão característica do Eu^{3+} , (a) SABED1_1_05, (b) SABED3_1_05, (c) SABED8_1_05 (d) SABED3_01_01.	64
Figura 41 - Razão entre as áreas sob as curvas referentes às bandas e <i>EuSítio I do Sr</i> e <i>EuSítio II do Sr</i> do espectro de emissão monitorado sob excitação de 275 nm em função da temperatura. As linhas são apenas guia para os olhos.	64
Figura 42 - Curvas de decaimento luminescente para as cerâmicas SABED sinterizadas a laser, com excitação em 365 nm por 5 minutos.	67
Figura 43 - Transmitância difusa das cerâmicas SABED sinterizadas a laser. Em destaque uma fotografia das cerâmicas com maior e menor transmitância.	68
Figura 44 - Espectro de emissão e excitação medidos à temperatura ambiente das cerâmicas SABED3_1_05 e SAGED3_1_05 sinterizadas a laser. (a) Espectro de emissão monitorados em 365 nm e em 275 nm. Para uma melhor visualização as curvas foram normalizadas e deslocadas verticalmente; (b) Espectro de excitação monitorado em 513 nm.	71
Figura 45 - Espectros de excitação em diferentes temperaturas excitados no comprimento de onda de máxima emissão para as cerâmicas sinterizadas a laser (a) SAGED3_1_05 e (b) SABED3_1_05.	72
Figura 46 - Espectros de excitação em diferentes temperaturas para amostra SAGED3_1_05 (a) excitados no comprimento de onda de 365 nm e (b) excitado em 275 nm.	73
Figura 47 - Razão entre as áreas sob as curvas dos espectros de emissão exibidos na Fig. referentes às bandas do <i>EuSítio I do Sr</i> e <i>EuSítio II do Sr</i> em função da temperatura. As linhas são apenas guia para os olhos.	74
Figura 48 - Curvas de decaimento luminescente para as cerâmicas de SABED3_1_05 e SAGED3_1_05 sinterizadas a laser, sob excitação d 365 nm por 5 minutos. Foto das cerâmicas 10s após cessada a irradiação.	75

Figura 49 - Transmitância difusa para as cerâmicas SABED3_1_05 e SAGED3_1_05 sinterizadas a laser. Em destaque é mostrada a mudança de coloração de acordo com o dopante utilizado.	76
Figura 50 - Esquema ilustrativo para o mecanismo de luminescência persistente em baixas temperaturas.	78
Figura 51 - Espectro de emissão a temperatura ambiente para as cerâmicas CABEN sinterizadas a laser monitorados no comprimento de onda de 326 nm.	79
Figura 52 - Espectro de emissão a temperatura ambiente para todas as cerâmicas CABEN sinterizadas a laser monitorados em 280 nm. Em destaque as emissões característica do Eu^{3+}	80
Figura 53 - Espectro de excitação a temperatura ambiente para todas as cerâmicas CABEN sinterizadas a laser com excitação no comprimento de onda de máxima emissão 440 nm.	81
Figura 54 - Curvas de decaimento luminescente para as cerâmicas de CABEN sinterizadas a laser, com excitação em 326 nm por 5 minutos.....	82
Figura 55 - Transmitância difusa para as cerâmicas CABEN sinterizadas a laser. Em destaque é mostrada fotografias das cerâmicas com maior e menor transmitância.	84

Capítulo 1 - Introdução e objetivos

1.1. Introdução

A investigação de materiais luminescentes que possuem emissão de luz por um longo período, após cessada a excitação, tem recebido uma notável atenção da comunidade científica nas últimas décadas, despertando o interesse de estudos científicos tanto na área teórica quanto experimental. O primeiro relato científico a respeito desta propriedade, data do início do século XVII, atribuída à descoberta da pedra de Bologna. Atualmente sabe-se que esta característica por ela apresentada acontece devido as impurezas monovalentes de cobre presentes em sua composição de BaS [LATUSAARI *et al.*, 2012].

Dentre os vários processos de luminescência descritos na literatura, tem se destacado a Luminescência Persistente. A primeira aplicação comercial de materiais com luminescência persistente tem seu registro há cerca de 100 anos atrás, com a descoberta do ZnS:Cu [BRITO *et al.*, 2012]. Somente no fim dos anos 90, Matsuzawa *et al.* apresentaram para a comunidade os aluminatos de estrôncio (SrAl_2O_4 - SAED) e de cálcio (CaAl_2O_4 - CAED) dopados com lantanídeos, os quais apresentavam intensidade e tempo de luminescência consideráveis, despertando assim interesse científico e tecnológico por essa nova classe de matérias [MATSUZAWA *et al.*, 1996]. Com intuito de melhorar as propriedades ópticas do SAED e CAED, a saber, intensidade luminescente visível a olho nu e tempo de decaimento, diversos elementos químicos, como por exemplo boro e germânio, têm sido introduzidos nessas matrizes [NIITYKOSKI *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2014].

Devido às diversas aplicações desses materiais, como por exemplo, artigos decorativos, sinalização de tráfego, sinalização de emergência, pigmentos cerâmicos, vestimentas de segurança e mais recentemente, nano partículas para identificação de digitais e aplicações biológicas [CLABAU *et al.*, 2005; WANG & WANG, 2005; YANG *et al.*, 2017; CAN-UC *et al.*, 2018; ROJAS-HERNANDEZ *et al.*, 2018; SHARMA *et al.*, 2017]. Dessa forma, a comunidade científica direcionou sua atenção à melhoria dos materiais já existentes bem como à busca de novos materiais que apresentem luminescência persistente Na Figura 1 são ilustradas algumas aplicações de materiais com luminescência persistente no nosso cotidiano.

O grande diferencial destes materiais está no fenômeno de luminescência persistente. No entanto, existem diversos modelos distintos que tentam explicar tal fenômeno, porém nenhum deles é capaz de apresentar uma descrição completa e

inteiramente consolidada a respeito desses materiais e suas propriedades. No entanto, apesar das divergências apresentadas pelos modelos, é consenso que o armazenamento de energia luminosa ocorra devido aos defeitos estruturais do material. A maioria desses modelos são voltados para matrizes dopadas com íons európio divalente (Eu^{2+}) e codopados com íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) [JU *et al.*, 2014. DORENBOS, 2005]. Todavia, os mecanismos propostos ainda são escassos e na maioria das vezes qualitativos.



Figura 1- Exemplos de aplicações de materiais que apresentam luminescência persistente no nosso cotidiano.

Existem diversos métodos de síntese disponíveis na literatura para a produção do SAED e CAED. O método de reação do estado sólido, apesar de apresentar algumas desvantagens, como necessidade de altas temperaturas de calcinação e baixo grau de homogeneização, que dificulta a incorporação de dopantes, ainda é o método mais utilizado. Com intuito de contornar essas desvantagens, outros métodos de produção têm sido empregados, como por exemplo, o método de combustão [MOTHUDI *et al.*, 2009], o método sol-gel [PENG *et al.*, 2004] e o método Pechini [CHEN *et al.*, 2011]. Em particular o método Pechini chama a atenção devido a seu baixo grau de complexidade durante o preparo da amostra, além da possibilidade de obtenção do material com partículas nanométricas, utilização de baixas temperaturas de calcinação, alto grau de homogeneidade e a não utilização de reagentes excessivamente dispendiosos ou condições específicas para o processamento [TAI & LESSING, 1992].

Há mais de um século, considerando a era moderna, os materiais cerâmicos têm atraído o interesse da comunidade científica por apresentarem uma ampla gama de aplicações em quase todas as vertentes. Para sua obtenção é preciso submeter o pó obtido a um processo de compactação e posterior sinterização para obtenção de rigidez mecânica. Para tal processo, é convencionalmente utilizado um forno resistivo, entretanto métodos não convencionais vêm ganhando destaque e são cada vez mais utilizados. Dentre os métodos não convencionais, o método de sinterização a laser tem se destacado e vem apresentando bons resultados na sinterização de cerâmicas com luminescência persistente entre outras propriedades [MACEDO *et al.*, 2004; SILVA e HERNANDES, 2006; JESUS *et al.*, 2016].

Neste processo, um laser tipicamente de CO₂, é utilizado como principal fonte de aquecimento para a sinterização dos corpos cerâmicos. As principais vantagens deste método consistem na rapidez do processamento; na possibilidade de utilização de elevadas taxas de aquecimento e resfriamento (cerca de 2000 °C/min); não utilização de cadinhos, diminuindo assim o risco de contaminação; e a possibilidade de sinterização de materiais com alto ponto de fusão [OLIVEIRA *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2015]. Algumas modificações nas propriedades físicas têm sido reportadas na literatura devido a utilização do laser de CO₂ no processamento de diversos materiais. No SrAl₂O₄ Sampaio *et al.*, obtiveram cerâmicas com intensidade visível a olho nu e luminescência persistente por longo tempo de emissão [SAMPAIO *et al.*, 2016]. Já no CaAl₂O₄ foi constatado um aumento significativo na transparência das cerâmicas através de uma dupla sinterização a laser, além do longo tempo de emissão [SOUZA *et al.*, 2017]. Outro feito desse tipo de sinterização, foi a obtenção de cerâmicas cujo tamanho dos grãos está em escalas nanométrica [SANTOS *et al.*, 2015].

1.2. Objetivos

Este trabalho tem como principais objetivos a produção e o estudo da influência da inserção do boro e germânio, não somente nas propriedades ópticas, como também nas características estruturais e micro estruturais em cerâmicas de aluminato de estrôncio dopadas com Eu e Dy (SrMAl₂O₄:Eu, Dy – SAMED sendo M = B, Ge) e aluminato de cálcio dopadas com Eu e Nd (CaBAl₂O₄: Eu, Nd - CABEN) obtidas através do método dos percussores pirométricos e sinterizadas a laser.

1.3. Estruturação do trabalho

Este trabalho está dividido em seis capítulos. No primeiro capítulo uma revisão geral do tema a ser discutido é realizada, apresentando as motivações e objetivos a serem alcançados. O segundo capítulo traz uma abordagem sobre os fundamentos teóricos bem como o estado da arte sobre alguns assuntos considerados fundamentais para o entendimento deste. No terceiro capítulo estão dispostos os conceitos básicos sobre os métodos e as técnicas experimentais aplicados, e as condições experimentais empregadas para a realização da produção e caracterização dos materiais a serem estudados. No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos juntamente com suas conclusões parciais. O quinto capítulo consiste na apresentação das conclusões obtidas diante dos resultados apresentados. O sexto e último capítulo apresenta propostas e ideias futuras para a continuidade do trabalho bem como o aprimoramento dos resultados obtidos. Por fim são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas como base para a realização deste trabalho juntamente com a produção científica obtida no período do doutoramento.

Capítulo 2 – Fundamentação teórica

2.1. Luminescência

Luminescência é o fenômeno de emissão de radiação eletromagnética devido a absorção de energia de uma fonte externa. A radiação emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, entretanto, pode ocorrer em outras regiões do espectro eletromagnético, como ultravioleta ou infravermelho [NICHOLS, 1986; MCKEEVER, 1985]. É importante ressaltar que o comprimento de onda da luz emitida é unicamente característico do material luminescente e não da radiação incidente [FURRETA & KITIS, 2004].

São vários os fenômenos luminescentes, sendo estes por sua vez categorizados de acordo com o estímulo prévio utilizado. O mais comumente reportado é o fenômeno de *fotoluminescência*, cujo o estímulo utilizado são fótons de luz visível ou ultravioleta. Além deste, existe a *eletroluminescência* que utiliza como estímulo corrente elétrica, *termoluminescência* que utiliza radiação ionizante, dentre outros [MCKEEVER, 1985].

Geralmente, um material luminescente é constituído por uma rede hospedeira e um centro luminescente, chamado de ativador (A). Por exemplo, se considerarmos o conhecido material luminescente $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (rubí), a rede hospedeira é o Al_2O_3 e o íon ativador o Cr^{3+} . A luminescência para tal sistema acontece da seguinte forma: a radiação incidente é absorvida pelo ativador elevando-o a um estado excitado, Figura 2a. Esse estado excitado decai para um estado de menor energia de forma radiativa (emitindo radiação luminosa) [BLASSE, 1994]. Contudo, esse processo radiativo tem um concorrente que é o retorno de forma não-radiativa (fônons). Vale ressaltar que a rede hospedeira também pode absorver parte da radiação incidente. Para se obter materiais luminescentes com boa eficiência luminosa, é necessário suprimir ao máximo os processos não-radiativo. Dessa forma, pode ser realizada a introdução de um novo íon chamado de sensibilizador (S) o qual absorve a radiação excitante transferindo-a para o íon ativador (A) que, na sequência, sofre decaimento para o estado de menor energia emitindo luz, Figura 2b.

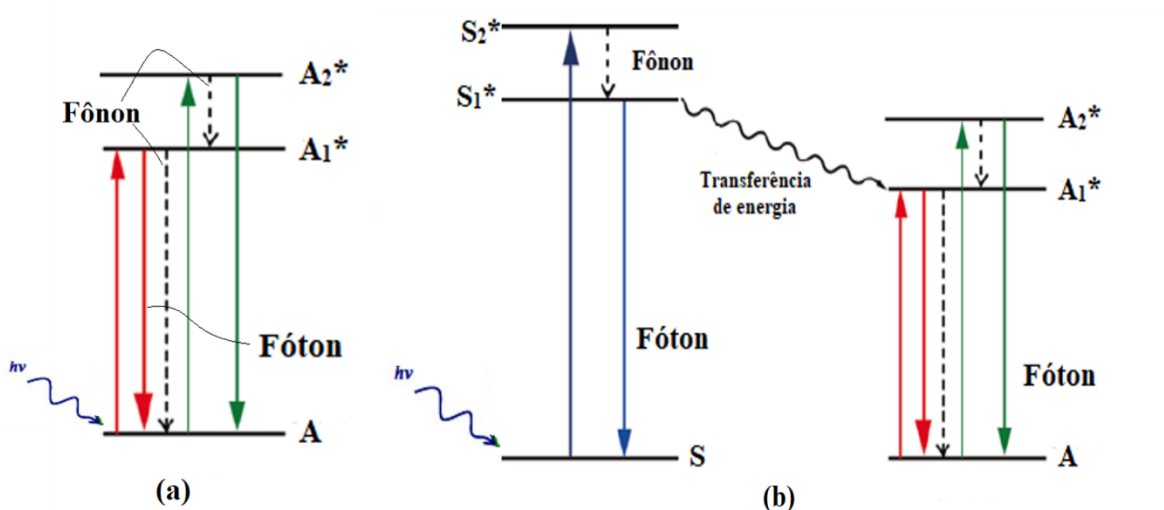


Figura 2- Esquema ilustrativo do mecanismo de luminescência **a)** Íon ativador (A), **b)** Transferência de energia do sensibilizador (S) para o ativador (A) na rede hospedeira. A ativador no estado fundamental, A_1^* e A_2^* ativador no primeiro e segundo estado excitado, S sensibilizador no estado fundamental, S_1^* e S_2^* sensibilizador no primeiro e segundo estado excitado. Adaptado pela autora [WU *et al.*, 2017].

2.2. Modelos de luminescência persistente

Não é de hoje que materiais com propriedades luminescentes atraí a atenção da comunidade científica. A resposta temporal do sistema emissor foi, por muito tempo, o principal critério para classificação dos fenômenos luminescentes. *Mackeever 1983*, afirma que após cessada a excitação, se o tempo de decaimento (τ) for $\tau < 10^{-8}$ s, o fenômeno é caracterizado como fluorescência, e para o tempo de decaimento $\tau > 10^{-8}$ s, o fenômeno é caracterizado como fosforescência. Devido a essa classificação, estabelecida em função do tempo de decaimento, o fenômeno de luminescência persistente tem sido erroneamente confundido com o fenômeno de fosforescência. Na fosforescência a transição eletrônica do estado singleto para um estado tripleto é proibida por spin ($\Delta S \neq 0$), acarretando num longo tempo de emissão. Entretanto, na luminescência persistente, o longo tempo de decaimento se dá pelo armazenamento de energia em armadilhas (*traps*) durante o estímulo prévio, sendo posteriormente liberada emitindo fótons. Dessa forma, podemos dizer que a luminescência persistente é um tipo de luminescência termicamente estimulada (*TSL*), do inglês *Thermally Stimulated Luminescence* [HÖLSÄ, 2009]. Além disso, no fenômeno de luminescência persistente, é necessário levar em consideração a intensidade luminosa, que deve ser superior a $0,32 \text{ mcd/m}^2$ após cessado o estímulo prévio. Esse valor corresponde a 100 vezes o limite de detecção do olho humano adaptado ao escuro [BRITO *et al.*, 2012].

Com intuito de compreender o fenômeno de luminescência persistente nos aluminatos, vários mecanismos têm sido sugeridos [EICKHOUT *et al.*, 2010]. Os modelos que tiveram maior visibilidade na literatura foram propostos por Dorenbos (2005), Clabau *et al.* (2005) e Brito *et al.* (2012). O modelo de Dorenbos baseia-se no estudo dos níveis de energia dos íons lantanídeos em compostos inorgânicos. De acordo com este modelo, o Eu^{2+} é excitado ocasionando a transferência de um elétron da camada 4f para a camada 5d. Como o nível da camada 5d deste íon encontra-se 0,017 eV abaixo da banda de condução (BC), o elétron é então transferido por meio de energia térmica para a BC e posteriormente aprisionado pelo Dy^{3+} , que torna-se Dy^{4+} e cuja profundidade da armadilha é de 0,9 eV. Finalmente, ocorre a liberação térmica desse elétron aprisionado seguido da posterior recombinação, dando origem a luminescência [DORENBOS, 2005]. Entretanto, esse modelo apresenta algumas falhas, pois não aponta alternativa para o fenômeno que ocorre no mesmo material sem co-dopante, ou seja, apenas com Eu^{2+} . Além disso, o modelo ainda propõe mudança de valência do co-dopante, sendo esta não observada experimentalmente.

No mesmo ano, Clabal *et al.* (2005) propuseram um modelo semelhante ao modelo proposto por Dorenbos, Figura 3. Os autores afirmaram que os orbitais do Eu^{2+} estão localizados próximo a (BC) e que a concentração de Eu^{2+} diminui com a excitação por luz UV. Além disso, os autores consideraram que as amostras produzidas sempre apresentam uma pequena quantidade de Eu^{3+} remanescente que, independente do processo de produção não irá ser reduzida. De acordo com os autores, quando o material é excitado, elétrons do Eu^{2+} passam para a camada 5d e paralelamente elétrons da banda de valência (BV) são excitados para níveis da camada 4f do Eu^{3+} . Os elétrons promovidos à camada 5d são armadilhados por vacâncias de oxigênio ($V_o^{2\bullet}$) localizadas na vizinhança do Eu^{2+} , o qual torna-se trivalente. Enquanto isso, o buraco deixado na BV é aprisionado por vacâncias de cátions ($V_{Al}^{3'}$ ou $V_{Sr}^{2'}$). A energia térmica causa o desarmadilhamento dos elétrons das $V_o^{2\bullet}$ diretamente para a camada 5d, gerando assim a luminescência no verde $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ ($^8S_{7/2}$). Outra emissão em 450 nm (no azul) também é observada, porém apenas em baixas temperaturas (150 K). De acordo com o modelo, esta emissão é proveniente da transferência de carga do estado fundamental da configuração $4f^7$ do Eu^{3+} para a BV e está associado ao mecanismo de desarmadilhamento de buracos [CLABAU *et al.*, 2005]. Diferente do modelo proposto por Dorenbos, o modelo de Clabal apresenta alternativa para a luminescência persistente do material sem codopante.

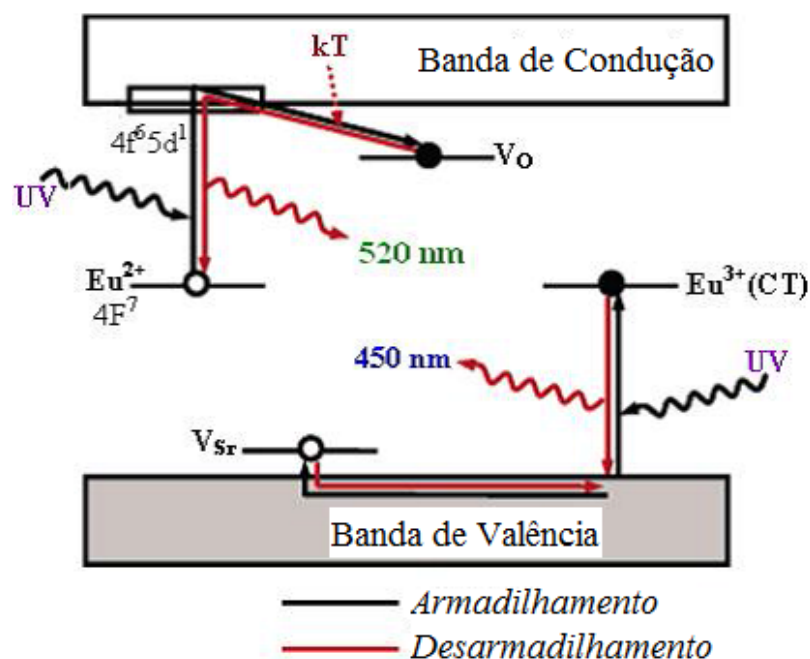


Figura 3 - Esquema ilustrativo do mecanismo de luminescência persistente proposto por Clabal *et al.* Adaptado pela autora. [CLABAU *et al.*, 2005].

Mais recentemente, Brito *et al.* (2012) propuseram um mecanismo para explicar o fenômeno de luminescência persistente. Novamente, o modelo de Dorenbos (2005) foi utilizado como base para a construção de níveis de energia dos ativadores e na utilização de termoluminescência (TL) para localização das armadilhas, porém desconsidera sua origem. De acordo com o modelo de Brito, alguns problemas são encontrados no modelo proposto por Clabau. Os autores questionam o processo de transferência de cargas que gera a emissão em 450 nm. Além disso, é questionado também o fato do modelo de Clabau desconsiderar a migração de elétrons para a BV. Em seu trabalho, Brito *et al.* (2012) exemplificam suas ideias com a criação do modelo para o $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$, Figura 4.

O processo inicia-se com a excitação do Eu^{2+} para o estado excitado que fica nas proximidades da (BC). Devido a essa proximidade, alguns elétrons podem escapar para a BC do Sr_3SiO_5 , processo esse facilitado pelo tempo de vida relativamente longo da transição do Eu^{2+} . Dessa forma, os elétrons podem se movimentar mais livremente até serem capturados por armadilhas, cuja natureza não é relatada. Na sequência os elétrons são desarmadilhados e retornam para a BC, despovoando o nível do Eu^{2+} excitado, sofrendo assim um decaimento emitindo um fóton. Vale ressaltar que em qualquer etapa do processo de decaimento é possível que haja rearmadilhamento do elétron, prolongando assim ainda mais a luminescência [BRITO *et al.*, 2012]. Embora este mecanismo seja convincente, não é inteiramente quantitativo, haja vista que tem por base informações

obtidas através de medidas de emissão, excitação e absorção das bandas de energia e não dos níveis estreitos.

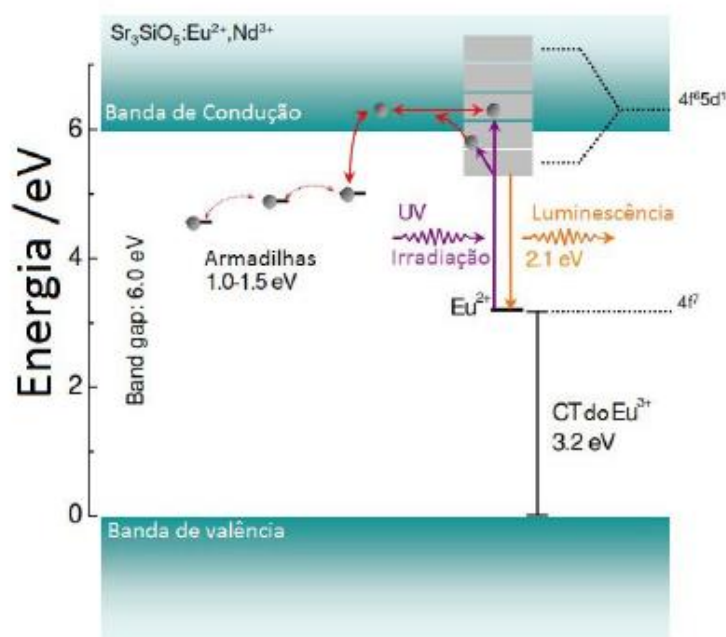


Figura 4 - Esquema ilustrativo para o mecanismo de luminescência persistente proposto por Brito *et al.* [BRITO *et al.*, 2012].

2.2 Lantanídeos

Segundo a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) recomenda-se usar o termo “*lantânídeos*” (Ln) para se referir aos elementos cujos número atômico estão compreendidos entre 57 ao 71, lantânio (La) ao lutécio (Lu) respectivamente. Atualmente, a denominação “terras raras” (TR) é considerada uma conotação histórica, uma vez que na época de sua descoberta, os lantanídeos eram sempre encontrados incorporados em minerais (terras) e possuíam de dificultoso processo de extração [ABRÃO, 1994; MARTINS & ISOLANI, 2005; COTTON, 2006; OLIVEIRA, 2016].

Hoje em dia sabe-se que os TR podem ser encontrados em grande abundância na crosta terrestre. Os elementos com número atômico par são mais abundantes que aqueles de número atômico ímpar, sendo os menos abundantes o túlio (0,3 ppm) e o lutécio (0,7 ppm), no entanto, esses elementos são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm) [GREENWOOD & EARNshaw, 1997].

Os Ln possuem em comum a estrutura eletrônica do Xenônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) com dois ($[Xe] 4f^N 6s^2$) ou três ($[Xe] 4f^N 5d^1 6s^2$) além dos

elétrons da camada de valência $4f^N$, Figura 5. A medida que os elétrons das camadas 5d e 6s são removidos, os Ln^{3+} são representados pela distribuição eletrônica $([\text{Xe}] 4f^N)$ em que N pode variar de 1-14. Para os lantanídeos neutro, Eu $([\text{Xe}] 4f^7 6s^2)$, Dy $([\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2)$ e Nd $([\text{Xe}] 4f^4 6s^2)$, utilizados como dopagem no presente trabalho, observa-se que a camada 4f é blindada eletronicamente pelo orbital 6s. O fato da camada 4f ser blindada eletronicamente pelas camadas mais externas possibilita fracas interações com o ambiente químico no qual estes íons estão inseridos, apresentando assim transições ópticas muito finas, tratadas em sua maioria como monocromáticas [BINNEMANS, 2009]. Outra importante característica dos lantanídeos é o fenômeno chamado de “*contração lantanídica*”, a qual consiste na diminuição de tamanho dos átomos em função do aumento do número atômico, Figura 6. Esse fenômeno ocorre devido à blindagem imperfeita de um elétron 4f por outro elétron 4f, resultando assim no aumento da carga nuclear efetiva, promovendo a redução no tamanho do átomo [WYBOURNE, 1965].

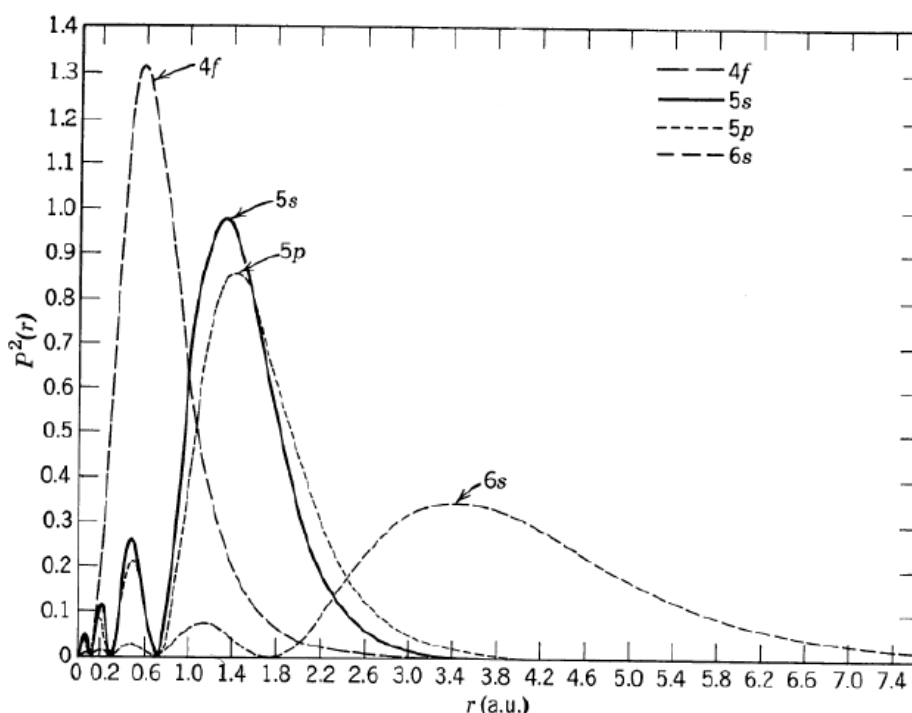


Figura 5 - Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s para o íon Gd^{3+} [WYBOURNE, 1965].

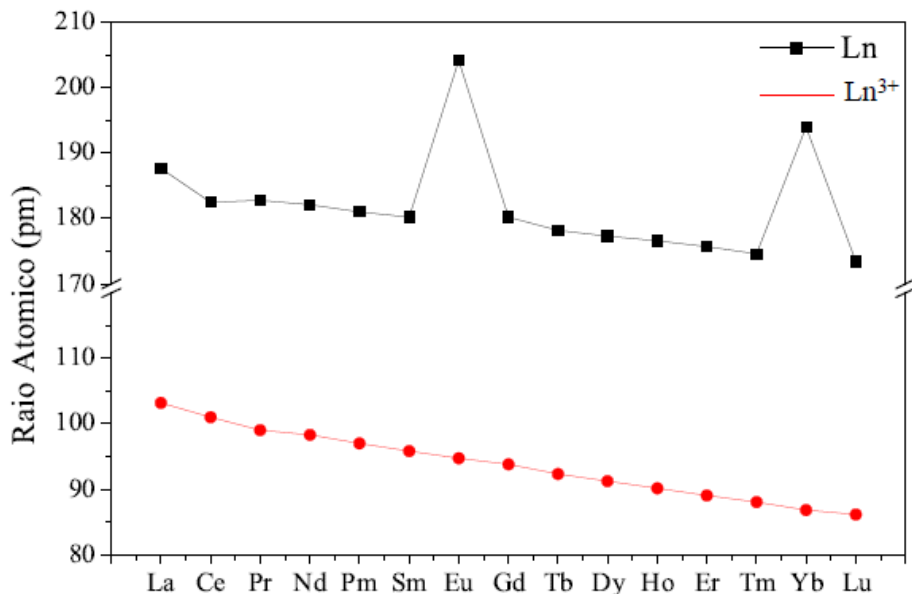


Figura 6 - Raios atômicos e iônicos para toda a série dos lantanídeos [OLIVEIRA, 2016].

Os lantanídeos podem ser encontrados em vários estados de oxidação, entretanto, o estado trivalente é o estado encontrado com maior abundância na natureza. A existência dos estados de oxidação 2+ e 4+ podem estar correlacionados com a estabilização da configuração eletrônica do orbital vazio (f^0), semipreenchido (f^7) ou totalmente preenchido (f^{14}) [WYBOURNE, 1965]. As configurações eletrônicas dos lantanídeos são representadas pelo termo $^{2S+1}L_J$, o qual determina os níveis permitidos para cada configuração, sendo L o momento angular orbital total representado por S (L = 0), P (L = 1), D (L = 2), F (L = 3) e assim por diante; S é o número quântico de momento angular de spin total e J o número quântico de momento angular total com degenerescência $2J+1$ [BLASSE, 1994].

2.3. Sinterização e sinterização a laser

Sinterização é uma técnica de processamento utilizada para a produção de materiais e componentes de metal ou pós cerâmicos com densidade controlada através da aplicação de energia térmica [KANG, 2005]. Para que a sinterização aconteça, é necessária uma força motriz que impulsione o sistema. Esta força é a redução da energia interfacial total do sistema, expressa por $\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma \Delta A$, sendo γ a energia superficial específica das interfaces (ou energia interfacial) e A é a área total superficial (ou área interfacial). Assim, a redução da energia interfacial total pode ocorrer de duas maneiras: (i) pela substituição da interface sólido-gás por sólido-sólido, que caracteriza o processo de densificação do

material (variação em γ) ou (ii) pela diminuição da área superficial e de interfaces do compacto, que caracteriza o crescimento de grão (variação em A), Figura 7 [KANG, 2005].

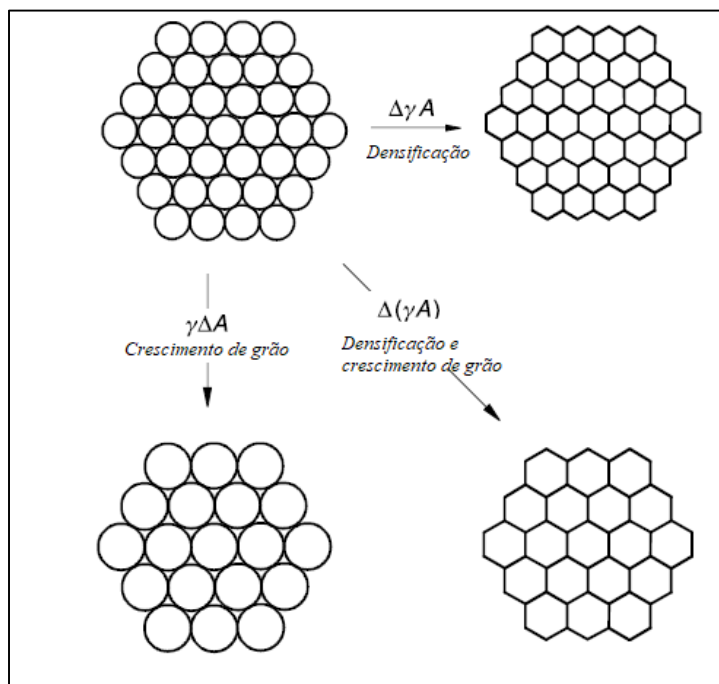


Figura 7 - Esquema ilustrativo dos fenômenos básicos que ocorrem durante o processo de sinterização sob a força motriz. Adaptado pela autora [KANG, 2005].

O processo de sinterização pode ser dividido em dois tipos: sinterização de estado sólido e sinterização de fase líquida. A sinterização de estado sólido ocorre quando o pó compacto é totalmente densificado na temperatura de sinterização, enquanto a sinterização de fase líquida ocorre quando uma fase líquida está presente no pó compacto durante a sinterização. A sinterização de estado sólido é geralmente dividida em três estágios: inicial, intermediário e final.

No estágio inicial as partículas individuais do compacto a verde (quando o pó passa pela prensagem) se ligam através do crescimento do pescoço e sua contribuição para a densificação é mínima, em torno de 3%. Durante o estágio intermediário a estrutura dos poros é suavizada formando uma estrutura cilíndrica interconectada. As propriedades dos corpos sinterizados se desenvolvem predominantemente neste estágio, com densificação em torno de 90%. Pode ocorrer considerável crescimento de grão nos últimos momentos acarretando numa porosidade em locais isolados da estrutura. No estágio final, o crescimento de grão torna-se mais efetivo, no qual os poros tornam-se esféricos isolados que se contraem lentamente através da difusão de vacâncias para o contorno do grão. A eliminação destes poros é extremamente difícil nessa etapa devido aos gases aprisionados

[GERMAN, 1996]. Na Figura 8, é possível visualizar uma curva típica de densificação enfatizando cada estágio mencionado de acordo com o tempo de sinterização.

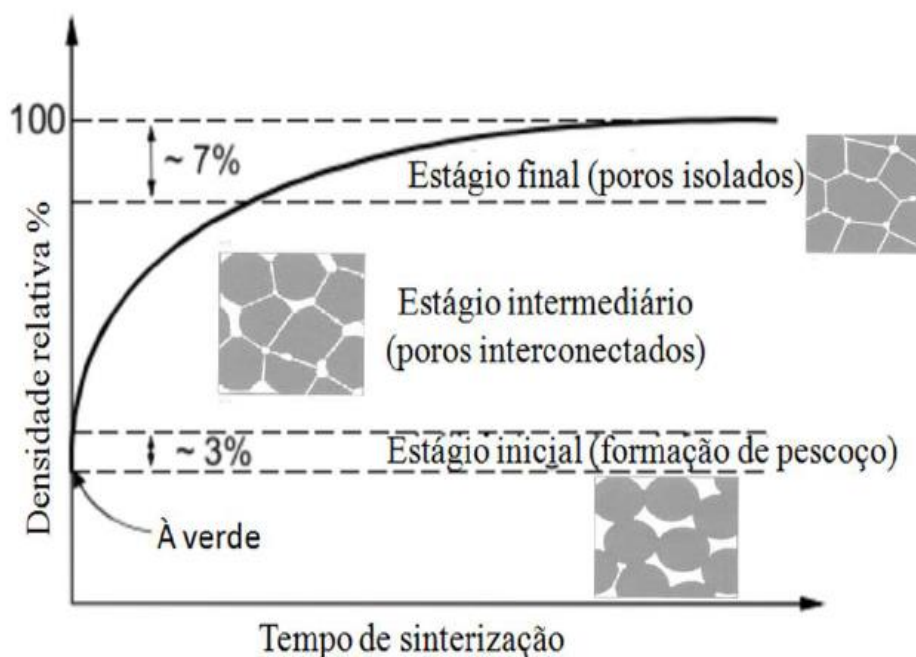


Figura 8 - Esquema ilustrativo da densificação de um pó compactado em função do tempo de sinterização. Adaptado pela autora [GERMAN, 1996].

Normalmente o processo de sinterização é realizado através da utilização de um forno resistivo como fonte de aquecimento para atribuir rigidez mecânica ao material de estudo. Entretanto, métodos de sinterização alternativos vêm atraindo cada vez mais a comunidade científica. Uma técnica de sinterização que vem apresentando resultados satisfatórios é a sinterização a laser. Esta técnica tem como princípio a utilização de um laser como principal fonte de aquecimento, geralmente um laser de CO₂, cujo comprimento de onda emitido é de 10,6 μm [MACEDO, 2004; SILVA & HERNANDES 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2015; SAMPAIO *et al.*, SOUZA *et al.*, 2016; 2015; JESUS *et al.*, 2016; ALVES *et al.*, 2017].

O feixe de luz emitido por um laser possui algumas propriedades intrínsecas como monocromaticidade (todos os fótons apresentam mesmo comprimento de onda), alto grau de colimação (os feixes possuem a mesma direção) e coerência (mesma frequência e fase constante entre si) [ION, 2005]. Quando átomos ou moléculas de um dado material recebem a energia de um fóton oriundo do mesmo meio em que esses átomos estão inseridos, este tem seus elétrons excitados a um nível de maior energia. Entretanto, se este átomo ou molécula receber a energia de um fóton, antes de espontaneamente retornar ao seu estado fundamental, o mesmo irá ser estimulado a emitir um fóton em fase

(coerente) e com o mesmo comprimento de onda do fóton que o estimulou. O fóton absorvido será emitido espontaneamente após determinado intervalo de tempo. Essa é a base para a amplificação da luz por emissão estimulada que deu origem ao nome LASER, abreviado do inglês *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* [ION, 2005; KANNATEY-ASIBU, 2009].

O laser de CO₂ cobre uma ampla gama de aplicações, desde soldagem, corte, tratamento térmico de metais, aplicações médicas, síntese de materiais e sinterização de materiais cerâmicos, etc. Em um laser de CO₂ a geração da luz laser se dá através da utilização de uma mistura gasosa de CO₂, N₂ e He que chamamos de meio ativo. O gás responsável pela geração da luz laser é o CO₂, por isso o nome do sistema, os outros gases estão presentes com o intuito de melhorar a eficiência do aparato. As moléculas de N₂ têm o objetivo de excitar de forma eficiente as moléculas de CO₂ para um estado vibracional superior; já o gás de hélio é responsável por despovoar níveis vibracionais intermediários para o menor nível de energia, além de melhorar a condução de calor para fora do ressonador, ajudando dessa forma na refrigeração do sistema [WILLIAN, 2010].

Inicialmente colisões entre elétrons acelerados por uma descarga elétrica excitam as moléculas de N₂. Este por sua vez, transfere energia por meio de colisões para moléculas de CO₂ no estado excitado (001). Em seguida, ocorre decaimento radiativo do estado excitado (001) para o estado metaestável (100) emitindo assim fótons com comprimento de onda de 10,6 µm, Figura 9. Além disso, é possível visualizar na mesma figura os principais níveis vibracionais da molécula de CO₂ presentes durante o processo. Para que se tenha resultados satisfatórios na sinterização de matérias através da técnica de sinterização a laser, a refletividade (que determina quanto de radiação será potencialmente absorvida pelo material irradiado) e a difusividade térmica (define o quão rápido o material absorve e conduz calor) são parâmetros importantes que devem ser levados em consideração.

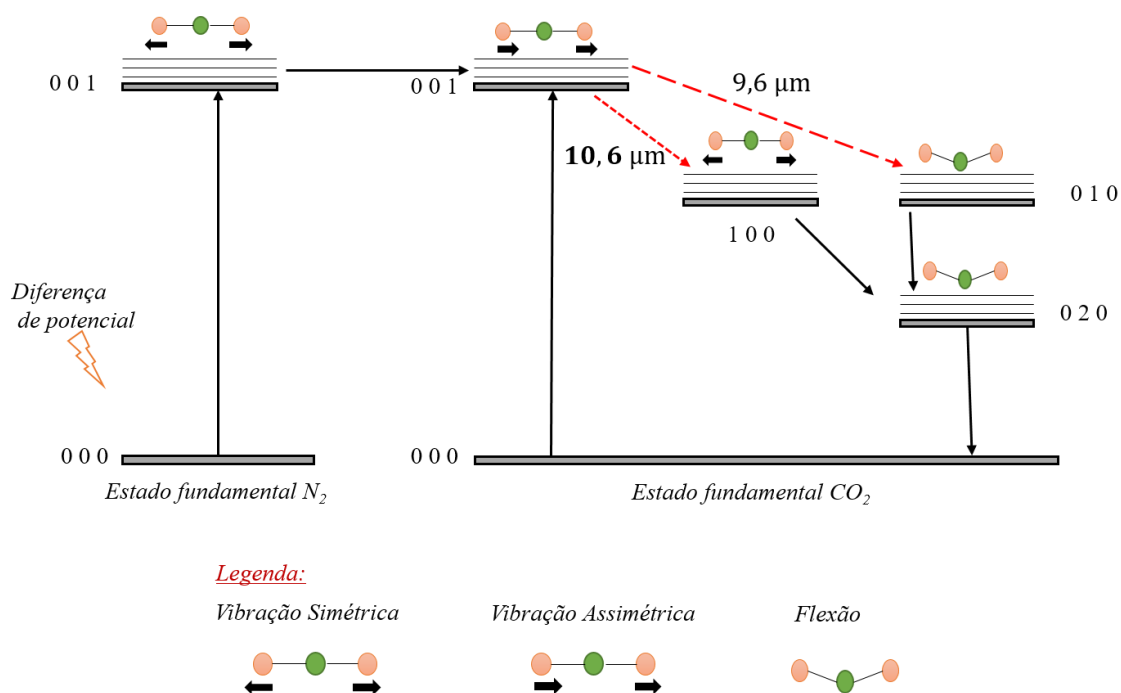


Figura 9 - Esquema ilustrativo da geração de luz no laser de CO₂.

2.4. O estado da arte do MAI₂O₄ (M= Sr, Ca)

A família dos alcalinos terrosos dopada e co-dopada com íons lantanídeos MAI₂O₄:Eu²⁺, Ln³⁺ (M = Ca, Sr, Ba) tem atraído a atenção de pesquisadores nas últimas décadas por apresentar o fenômeno de luminescência persistente [CLABAU *et al.*, 2005; WANG & WANG, 2005; BRITO *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2017; CAN-UC *et al.*, 2018; ROJAS-HERNANDEZ *et al.*, 2018]. Desde a descoberta do SrAl₂O₄:Eu²⁺ em 1966 por Host Lange [LANGE, 1966] e descrito dois anos mais tarde por Blasse & Brill [BLASSE & BRILL, 1968] junto com o CaAl₂O₄:Eu²⁺ e BaAl₂O₄:Eu²⁺, diversos estudos têm sido realizados. A publicação do trabalho de Matsuzawa em 1996 [MATSUZAWA *et al.* 1996] reportando a luminescência persistente do SrAl₂O₄ e do CaAl₂O₄ foi de extrema importância para os grandes avanços nesse assunto anos seguintes.

É possível encontrar na literatura diversos trabalhos com as mais distintas durações de tempo de luminescência [FUKUDA & FUKUSHIMA, 2005; MOTHUDI *et al.*, 2009; XIAO *et al.*, 2010; BIERWAGEN *et al.*, 2016; CUI *et al.*, 2017; CAN-UC *et al.*, 2018]. Uma característica comum em muitos trabalhos reportados, é a tentativa de otimização do tempo de decaimento luminescente e intensidade visível a olho nu nestas matrizes. O aluminato de estrôncio SrAl₂O₄ apresenta duas estruturas cristalográficas estáveis, monoclinica e hexagonal. A estrutura monoclinica pertence ao grupo espacial P2₁ e possui parâmetros de rede a = 8, 447 Å, b = 8, 816 Å, c = 5, 163 Å, α = β = 90° e γ = 93,42,

Figura 10b. Já a estrutura hexagonal pertence ao grupo espacial $P6_322$ e possui parâmetros de rede $a = 5,140 \text{ \AA}$ e $c = 8,462 \text{ \AA}$, Figura 10a [FUKUDA & FUKUSHIMA, 2005; ROJAS-HERNANDEZ *et al.*, 2018; CAN-UC *et al.*, 2018].

A estrutura monoclinica apresenta dois sítios cristalográficos de estrôncio não equivalentes com distâncias médias Sr – O de $2,622 \text{ \AA}$ e $2,606 \text{ \AA}$, ambos com número de coordenação 6. Os íons Eu^{2+} (raio iônico $1,17 \text{ \AA}$), Eu^{3+} (raio iônico $0,947 \text{ \AA}$) e Dy^{3+} (raio iônico $0,912 \text{ \AA}$), podem facilmente ocupar o sítio do Sr^{2+} (raio iônico $1,18 \text{ \AA}$) devido a semelhança entre seus tamanhos de raios iônicos [SHANNON, 1976]. Como os dois sítios cristalográficos do Sr^{2+} são muito semelhantes, é esperado que os íons luminescentes (Eu^{2+}) estejam em ambos os sítios do estrôncio [KAIYA, *et al.*, 2000].

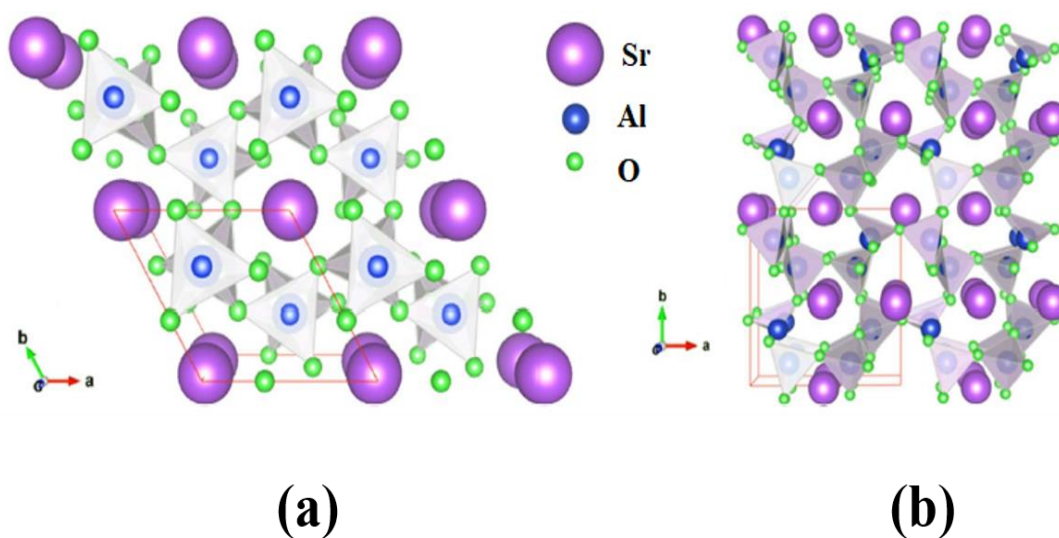


Figura 10 – Imagem ilustrativa das possíveis estruturas cristalográficas para o SrAl_2O_4 (a) estrutura hexagonal, (b) estrutura monoclinica. Adaptado pela autora [ROJAS-HERNANDEZ *et al.*, 2018].

Além disso, a estrutura monoclinica é estável em temperatura ambiente, apresentando uma transição reversível em torno de $680 \text{ }^\circ\text{C}$ para a fase hexagonal, [ROJAS-HERNANDEZ *et al.*, 2018]. Durante o processo de síntese, é normal a coexistência de ambas as fases, das quais apenas a fase monoclinica é interessante para a realização do estudo da luminescência persistente [HENDERSON & TAYLOR, 1982; AVDEEVA *et al.*, 2007]. Uma forma eficiente de inibir a fase hexagonal e garanti a estabilização da fase monoclinica é através da dopagem com o boro [ESCRIBANO *et al.*, 2005; KAIYA *et al.*, 2000].

Para o CaAl_2O_4 três estruturas cristalográficas estáveis, monoclinica (adequada para o fenômeno de luminescência persistente), hexagonal e ortorrômbica são esperadas

[MOORE *et al.*, 1993; AITASALO *et al.*, 2002; JANACOVA *et al.*, 2007]. A fase hexagonal pertence ao grupo espacial P63 e tem parâmetros de rede $a = 8,740 \text{ \AA}$, $b = 8,740 \text{ \AA}$, $c = 8,090 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$, Figura 11a, já a estrutura monoclinica pertence ao grupo espacial P121 com parâmetros de rede $a = 8,699 \text{ \AA}$, $b = 8,099 \text{ \AA}$, $c = 15,217 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 90,18^\circ$, caracteriza-se por seis tetraedros ligados em forma de anel. Cada tetraedro é composto de um íon de alumínio coordenado por quatro oxigênios, e o centro de cada anel comporta o íon alcalino terroso Ca, Figura 11b. No CaAl_2O_4 a estrutura monoclinica apresenta três sítios cristalográficos para o Ca^{2+} , um desses sítios é coordenado por nove átomos de oxigênio e os outros dois por seis átomos de oxigênio com distâncias médias de Ca - O de 2,42 e 2,43 \AA para coordenação 6 e 2,78 \AA para coordenação 9 [HÖLSÄ *et al.*, 2010].

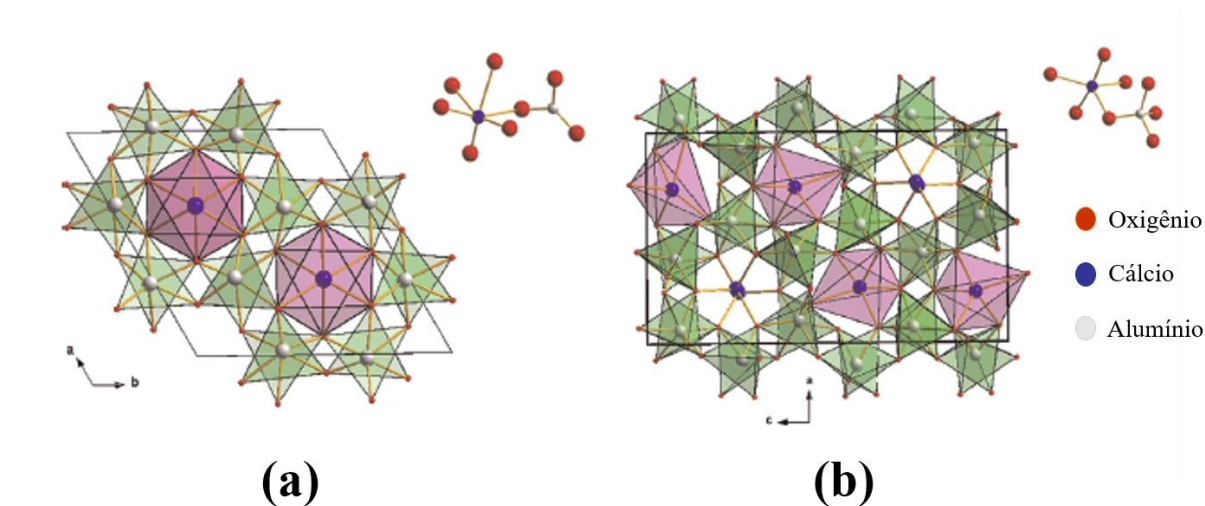


Figura 11 – Imagem ilustração das possíveis estruturas cristalográficas para o CaAl_2O_4 (a) estrutura hexagonal, (b) estrutura monoclinica. Adaptado pela autora [ZHANG *et al.*, 2015].

Nota-se que existe uma diferença entre as distâncias médias entre o cálcio e oxigênio a depender do número de coordenação. Segundo Ueda *et al.* (2015), os raios iônicos do Ca^{2+} com número de coordenação 9 (CN = 9) e coordenação 6 (CN = 6) são, respectivamente, 1,18 \AA e 1,00 \AA . Já os raios iônicos do Eu^{2+} para cada respectivo sítio do Ca^{2+} são de 1,30 \AA e 1,17 \AA , mostrando uma diferença percentual entre os raios nos dois sítios de 10% para o de CN = 9 e 17% para o de CN = 6. Baseando-se na lei de Vangard, um íon pode ser bem acomodado na matriz hospedeira se a diferença entre os raios iônicos for menor que 15% [CASTELLANOS & WEST, 1980]. Dessa forma, existe uma maior probabilidade do Eu^{2+} ocupar o sítio com CN= 9, embora também seja possível a ocupação nos sítios com CN = 6. Assim como o aluminato de estrôncio, a estrutura monoclinica para o CaAl_2O_4 é estável à temperatura ambiente apresentando uma

transição de fase em 850 °C para fase hexagonal [CHI *et al.*, 2011; JANACOVA *et al.*, 2007].

Uma característica que ambas as matrizes partilham é a dependência da concentração dos dopantes em suas propriedades ópticas. Wang *et al.* afirmam em seu trabalho que existe uma concentração ideal para a dopagem dos íons ativadores dentro da matriz, que seria em torno de 6 mol% [WANG *et al.*, 2002]. Segundo os autores, se a concentração de um ativador é maior do que o valor apropriado, a intensidade de emissão do fósforo será drasticamente diminuída devido aos processos de transferência de energia entre os ativadores, acarretando assim no que é conhecido como *quenching* de concentração [WANG *et al.*, 2002].

Anos depois, Ju *et al.* (2013) propuseram no entanto, que a concentração ideal para luminescência persistente dentro das matrizes seria em torno de 1 mol% para o Eu e abaixo de 3 mol% para o Dy [JU *et al.*, 2013]. Esses valores estão de acordo com o conhecido trabalho de Matsuzawa *et al.* (1996). Os autores chamam a atenção para a proporção da concentração dos dopantes ativadores (Eu) e auxiadores (Dy) para que não ocorra o processo de degradação luminescente na matriz, pois, os ativadores em concentração elevada gerariam uma competição severa entre os elétrons para preencher as armadilhas durante o carregamento, enquanto que uma alta concentração de auxiadores (co-dopantes), resultaria em transferência de elétrons entre armadilhas/ativadores via tunelamento. Apesar dos autores terem como estância o referente estudo da concentração dos íons ativadores e auxiliadores para a matriz SrAl₂O₄:Eu, Dy, os mesmos afirmam que toda essa discussão é válida para todos os materiais persistentes dopados com Eu²⁺ [JU *et al.*, 2013].

2.5. Processo de redução do Eu³⁺ na matriz MAl₂O₄ (M = Sr, Ca)

Para que a luminescência persistente aconteça, é necessário que ocorra a redução do Eu³⁺ para o Eu²⁺, tanto na matriz do aluminato de estrôncio quanto na do aluminato de cálcio. Entretanto, o estado de oxidação trivalente do Eu possui maior estabilidade. Assim, são encontrados na literatura vários métodos que podem promover a redução do Eu, sendo o mais comum deles a utilização de atmosfera redutora (H₂/N₂, CO, CO₂ ou H₂) durante o processamento [REZENDE *et al.*, 2014; REZENDE *et al.*, 2015].

Segundo Rezende *et al.* (2014 e 2015), o processo de redução durante a calcinação desses materiais pode ser dividido em três estágios principais: (i) no início do ciclo,

aquecimento, prevalece o Eu^{3+} ; (ii) na etapa intermediária, a altas temperaturas, patamar, prevalece o Eu^{2+} ; e (iii) no resfriamento podem ocorrer os processos reversíveis, como reoxidação, e ambos o Eu^{3+} ou o Eu^{2+} podem se tornar estáveis.

Tem se buscado cada vez mais métodos de síntese que forneçam como resultado final um material já com o európio na valência desejada. O método de combustão tem-se mostrado eficaz nesse quesito, contudo, apresenta alguns problemas como baixa homogeneidade do pó com resquícios dos precursores no material final [MOTHUDI *et al.*, 2009].

Adicionalmente, *Pei & Su (1993)* mostraram que a redução do Eu^{3+} ocorre espontaneamente (sem a utilização de atmosfera redutora) no SrB_4O_7 quando produzido via reação de estado sólido à alta temperatura e em atmosfera aberta. No trabalho, os autores propuseram quatro condições necessárias para que esta redução espontânea ocorra, 1) íons não oxidantes devem estar presentes na matriz; 2) o dopante trivalente deve substituir um cátion com valência diferente na matriz, como por exemplo, o Eu^{3+} substituindo o Sr^{2+} ; 3) o cátion substituído deve ter raio iônico próximo ao do lantanídeo de valência 2 ou 4) deve um sítio da rede apropriado para o Ln^{2+} , com a composição de grupos de ânions tetraédricos (BO_4 , SO_4 , PO_4 , SiO_4 ou AlO_4).

Um outro método não convencional que resultou na redução espontânea do Eu foi relatado por *Wilhelm et al. (2004)* utilizando um laser contínuo de CO_2 para o tratamento térmico de vidros de sílica co-dopados com alumínio. Recentemente e de forma independente, *Souza & Silva (2012)* e *Aroz et al. (2012)* relataram a produção em atmosfera aberta do SAED com a presença de Eu^{2+} utilizando um laser de CO_2 , indicando assim mais uma alternativa para obtenção de materiais com luminescência persistente.

Acredita-se que a redução do Eu^{3+} no processo de sinterização a laser, obedece o mesmo modelo proposto por *Rezende et al. (2014 e 2015)*. Em seus trabalhos, através de estudos de simulação computacional e utilização de equações de defeitos, os autores constataram que o defeito mais provável para compensação de cargas devido substituição do Eu^{3+} no sítio Ba é o oxigênio intersticial (O_i''). Além disso, os autores afirmam que o O_i'' , está envolvido no processo de redução do Eu^{3+} na matriz BaAl_2O_4 independente da atmosfera estudada. Dessa forma, no processo de sinterização a laser, devido à alta taxa de resfriamento, a etapa de re-oxidação durante o resfriamento, proposto por *Rezende et al.*, é frustrado, e a valência do Eu^{2+} permanece estável mesmo em atmosfera aberta.

2.6. Efeitos do boro e do germânio na matriz MAl_2O_4 ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}$)

Devido às recentes descobertas relativas a materiais que apresentam luminescência persistente, vários trabalhos têm sido realizados com o intuito de se otimizar suas propriedades, abrindo ainda mais o leque de aplicações [CUI *et al.*, 2017; ROJAS-HERNANDEZ *et al.*, 2018; CAN-UC *et al.*, 2018]. Dessa forma, a dopagem com boro e germânio tem sido uma alternativa, não só para melhorar as propriedades ópticas, como também estruturais e microestruturais.

Tanto o boro quanto o germânio são utilizados na indústria cerâmica como fluxo de massa por apresentar uma boa solubilidade em materiais óxidos. Esse fluxo atua como agente dispersivo no material que o mesmo é inserido, melhorando assim sua difusão de massa, e conseqüentemente, favorecendo não só o aumento do crescimento do grão como também a redução da porosidade interna, aumentando a densidade relativa e a transparência das amostras, interferindo assim em suas propriedades ópticas e com isso a possibilidade de ampliação das aplicações desses materiais [NAG & KUTTY, 2003; NIITTYKOSKI *et al.*, 2004; CHANG, HSIANG & LIANG, 2008; DELGADO *et al.*, 2019].

Estudos mostram que a adição do boro pode promover um aumento significativo na intensidade visível a olho nu, para as matrizes SAED e CAED [NAG & KUTTY, 2003; NIITTYKOSKI, *et al.*, 2004; HARANATH, SHARMA & ANDER, 2005]. Entretanto, para altas concentrações de boro, o tempo de decaimento luminescente do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ é consideravelmente reduzido. Além disso, trabalhos mostram que o B_2O_3 ajuda no processo de estabilização da fase monoclínica no SrAl_2O_4 [NAG & KUTTY, 2003; NIITTYKOSKI, *et al.*, 2004; HARANATH, SHARMA & ANDER, 2005]. É importante ressaltar que apesar das possíveis contribuições que o germânio pode agregar às matrizes SAED e CAEN serem mencionadas, até o presente momento não foram encontrados na literatura trabalhos que abordassem tais feitos promovidos nas referentes matrizes, as especulações das possíveis contribuições são baseadas no estudo do germânio em outras matrizes [WANG, *et al.*, 2016; CHEN, *et al.*, 2014; ALLIX, *et al.*, 2013; DELGADO *et al.*, 2019].

Capítulo 3 – Técnicas experimentais e metodologia

3.1 Método de Pechini

Para a produção dos pós foi utilizado o método de Pechini, também conhecido como método dos Precursores Polimérico. O método baseia-se na formação de um quelato entre um ácido hidrocarboxílico e um cátion metálico (M). Na sequência um poliálcool é adicionado, dando início assim à reação de poliesterificação entre o quelato e o poliálcool, e finalmente a polimerização é alcançada ao aquecer a solução. Desse modo, são formadas cadeias orgânicas com íons metálicos dispersos homogeneamente [PECHINI, 1967; TAI & LESSING, 1992; HERNÁNDEZ & GONZÁLEZ, 2002].

Neste trabalho o ácido carboxílico utilizado foi o ácido cítrico (AC) numa proporção molar de AC:M de 3:1 e o poliálcool utilizado foi o etileno glicol (EG) numa proporção em massa de AC:EG de 3:2. Este método foi escolhido para a síntese dos materiais de estudo por proporcionar boa homogeneidade dos íons, alto controle de pureza, além de apresentar baixo custo quando comparado com outros métodos de síntese. Relatos na literatura sobre sua eficácia na produção de alguns aluminatos também foram levados em consideração [SAMPAIO *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2017; PECHINI, 1967].

Os precursores utilizados para a síntese dos pós foram cloreto de alumínio hexahidratado ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$), cloreto de cálcio ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$), cloreto de estrôncio hexahidratado ($SrCl_2 \cdot 6H_2O$), ácido bórico (H_3BO_3) e óxido de germânio (GeO_2) todos da Sigma-Aldrich com um grau de pureza igual ou superior a 99%. Para os lantanídeos foram utilizados nitratos de európio ($Eu(NO_3)_3$), de disprósio ($Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) ambos da Aldrich e o nitrato de neodímio ($Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) da Alfa Aesar, todos com grau de pureza de 99,9%. O processo de produção iniciou-se com a preparação do poliéster do estrôncio e do alumínio separadamente:

Poliéster do estrôncio: Inicialmente o ácido cítrico foi dissolvido em água destilada (~ 0,1 g/ml), em seguida foi adicionado lentamente o reagente do íon metálico. Após a completa dissolução, foi acrescentado os dopantes Eu e Dy. Na sequência foi adicionado o etilenoglicol para a poliesterificação. Durante todo o processo a solução foi mantida sob agitação à temperatura ambiente.

Poliéster do alumínio: O ácido cítrico foi inicialmente dissolvido em água destilada (~ 0.1 g/mL), em seguida foram adicionados o cloreto de alumínio e o ácido bórico. Após a completa dissolução foi acrescentado o etilenoglicol para a poliesterificação. Durante todo o processo a solução foi mantida sob agitação à temperatura ambiente. Esse mesmo

procedimento foi feito para o óxido de germânio, no entanto, o mesmo foi dissolvido em água quente e logo após inserido na solução do poliéster do alumínio.

Após a preparação dos poliésteres, as soluções foram misturadas e mantidas sob agitação à temperatura de 120 °C para evaporação do excesso de água e polimerização. Dessa forma, foi possível obter um gel homogêneo, estável e transparente que foi pré-calcinado a 600 °C por 5 horas para promover a quebra da cadeia polimérica e a eliminação da maior parte da matéria orgânica. O pó resultante apresentou-se bastante fino e com coloração acinzentada. Todo o processo de síntese encontra-se ilustrado na Figura 12.

Um procedimento análogo de preparação do poliéster do estrôncio e do alumínio foi realizado para a obtenção do CABEN. Entretanto, o nitrato de neodímio, antes de ser adicionado ao poliéster do cálcio, foi dissolvido em ácido devido à sua insolubilidade em água. A Tabela 1 apresenta as proporções estequiométricas preparadas com as respectivas nomenclaturas adotadas no decorrer do texto.

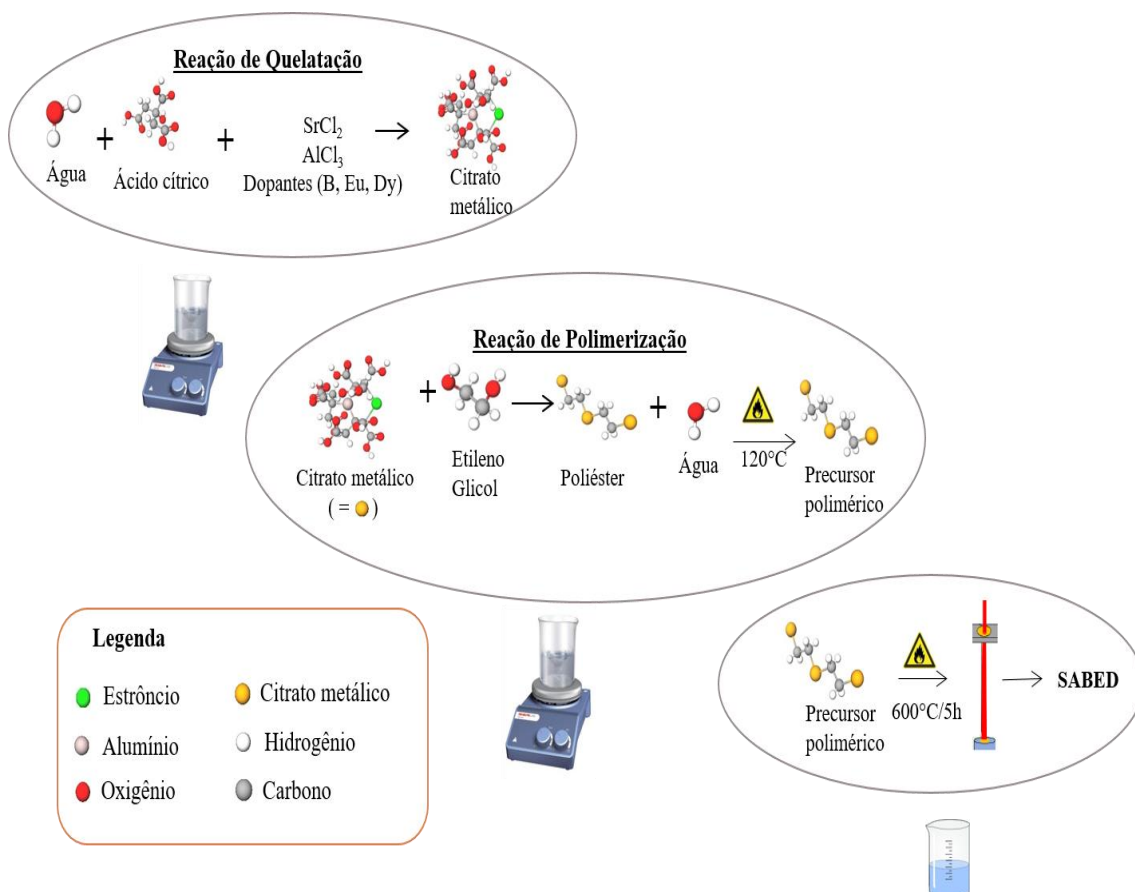


Figura 12 - Esquema ilustrativo do processo de síntese do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ (SABED) pelo Método dos Precursores Poliméricos.

Tabela 1 - Proporções estequiométricas e suas respectivas nomenclaturas. As letras representam: S – Estrôncio; C – Cálcio; A – Alumínio; B – Boro; E – Európio; D – Disprósio; N – Neodímio; Ge – Germânio. Os números representam as concentrações dos dopantes em mol%, na ordem B, Eu e Dy ou Nd.

<u>Concentração</u>	<u>Nomenclatura</u>
$\text{Sr}_{0.998}\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4$: Eu _{0.001} Dy _{0.001}	SABED1_01_01
$\text{Sr}_{0.985}\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4$: Eu _{0.01} Dy _{0.005}	SABED1_1_05
$\text{Sr}_{0.985}\text{Al}_{1.94}\text{B}_{0.06}\text{O}_4$: Eu _{0.01} Dy _{0.005}	SABED3_1_05
$\text{Sr}_{0.998}\text{Al}_{1.94}\text{B}_{0.06}\text{O}_4$: Eu _{0.001} Dy _{0.001}	SABED3_01_01
$\text{Sr}_{0.998}\text{Al}_{1.84}\text{B}_{0.16}\text{O}_4$: Eu _{0.001} Dy _{0.001}	SABED8_01_01
$\text{Sr}_{0.985}\text{Al}_{1.84}\text{B}_{0.16}\text{O}_4$: Eu _{0.01} Dy _{0.005}	SABED8_1_05
$\text{Sr}_{0.985}\text{Al}_{1.94}\text{Ge}_{0.06}\text{O}_4$: Eu _{0.01} Dy _{0.005}	SAGED3_1_05
$\text{Ca}_{0.99}\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4$: Eu _{0.005} Nd _{0.005}	CABEN1_05_05
$\text{Ca}_{0.985}\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4$: Eu _{0.01} Nd _{0.005}	CABEN1_1_05
$\text{Ca}_{0.99}\text{Al}_{1.94}\text{B}_{0.06}\text{O}_4$: Eu _{0.005} Nd _{0.005}	CABEN3_05_05
$\text{Ca}_{0.985}\text{Al}_{1.94}\text{B}_{0.06}\text{O}_4$: Eu _{0.01} Nd _{0.005}	CABEN3_1_05
$\text{Ca}_{0.99}\text{Al}_{1.84}\text{B}_{0.16}\text{O}_4$: Eu _{0.005} Nd _{0.005}	CABEN8_05_05
$\text{Ca}_{0.985}\text{Al}_{1.84}\text{B}_{0.16}\text{O}_4$: Eu _{0.01} Nd _{0.005}	CABEN8_1_05
$\text{Ca}_{0.985}\text{Al}_{1.94}\text{Ge}_{0.06}\text{O}_4$: Eu _{0.01} Nd _{0.005}	CAGEN3_1_05

A estequiometria nomeada como CAGEN3_1_05 descrita na Tabela 2 refere-se à inserção do germânio na matriz do CaAl_2O_4 , com mesma proporção estequiométrica adotada para o SrAl_2O_4 . Entretanto, a amostra CAGEN3_1_05 não apresentou qualquer vestígio de emissão após a realização do processo de sinterização a laser. Ainda não se sabe ao certo o que favoreceu para tal resultado, já que as demais amostras CABEN apresentam alta intensidade luminescente visível a olho nu (apresentada no Capítulo 4). Contudo, acredita-se que defeitos criados na matriz por meio do germânio possam ter favorecido a inibição da luminescência. Dessa forma, optou-se por não realizar a caracterização óptica, como também estrutural para a referente amostra.

3.2 Análise térmica diferencial e termogravimetria

A análise térmica está relacionada a um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de propriedades físicas e/ou químicas de uma determinada substância em função da temperatura ou do tempo, enquanto esta é submetida a uma programação controlada de temperatura. As técnicas de análise térmica empregadas no presente trabalho foram a Análise Térmica Diferencial e a Termogravimetria.

A Análise Térmica Diferencial (*Differential Thermal Analysis* – DTA) é uma técnica que monitora a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte

(referência), enquanto ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura, aquecimento e/ou resfriamento. Mudanças na temperatura da amostra são ocasionadas por reações físico-químicas durante o processo térmico, em que o material pode liberar (reação exotérmica) ou absorver (reação endotérmica) energia. As reações exotérmicas e endotérmicas correspondem a picos e vales nas curvas de DTA respectivamente. Geralmente, transições de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e outras reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos [GABBOTT, 2008].

A Termogravimetria (*Thermogravimetry* – TG) baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura, sob atmosfera controlada [GABBOTT, 2008].

As medidas de DTA e TG foram realizados simultaneamente nos polímeros precursores após secagem a 100 °C por 24 horas, em um sistema SDT 2960 da *TA Instruments* (DTA/TG simultâneo), em fluxo de ar sintético ($O_2/N_2 = 1/4$), a uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, da temperatura ambiente até 1200 °C, utilizando a platina como material de referência.

3.3 Sinterização a laser

Esta técnica tem como princípio a utilização de um laser, geralmente de CO_2 , como principal fonte de aquecimento para promover a sinterização. O procedimento adotado neste trabalho foi manter o feixe laser fixo no ponto central da amostra, fazendo variar de forma linear a densidade de potência incidente sobre a amostra. Na Figura 13 é ilustrado o aparato experimental utilizado para a sinterização das amostras. O sistema é constituído por um laser de CO_2 (GEM – 1001 – Coherent) emitindo em 10,6 μm , um conjunto de espelhos fixos para o direcionamento do feixe, que é focalizado por uma lente de seleneto de zinco (ZnSe). A amostra é colocada a uma determinada distância do ponto focal da lente, permitindo o ajuste do diâmetro do feixe e da densidade de potência incidente sob amostra. A distância utilizada depende do material a ser sinterizado e da temperatura que se deseja alcançar. Essa distância é estabelecida após a realização de um conjunto de testes empíricos realizados para cada material.

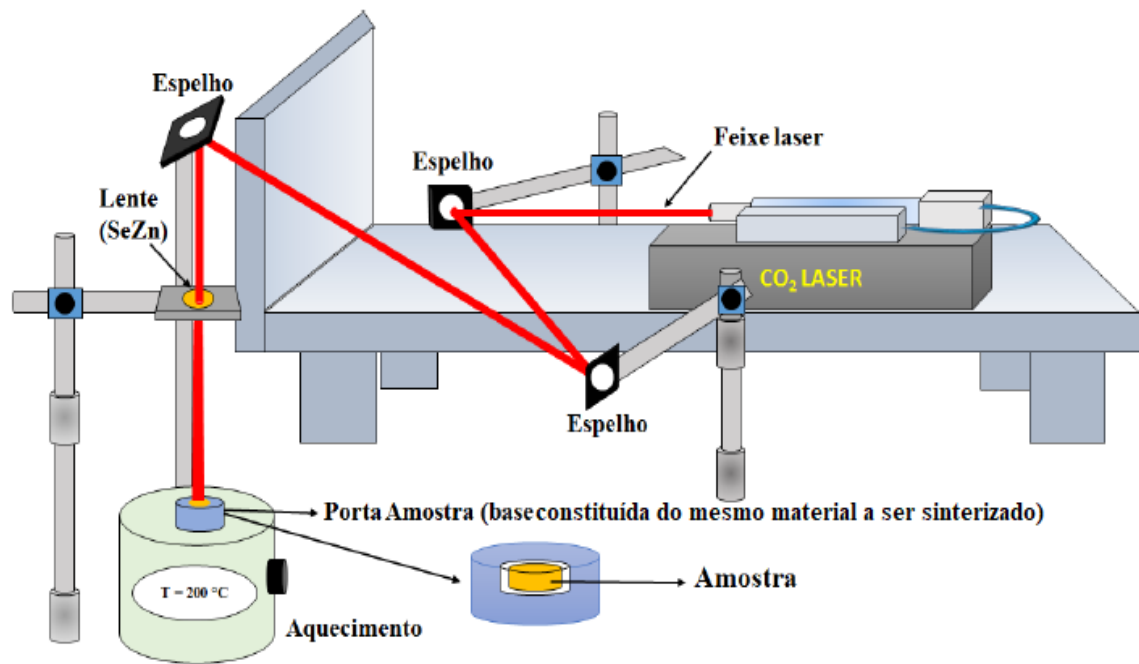


Figura 13 - Esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado no processo de sinterização a laser [SANTOS *et al.*, 2019].

Para a determinação da densidade de potência incidente na amostra foi utilizado o método da lâmina. Este método consiste na quantificação da potência total do feixe laser, medida por um fotodetector, em função da posição de uma lâmina que se desloca perpendicularmente à direção de propagação do feixe, obstruindo-o [GOMES *et al.*, 2016]. Através de um medidor de potência (Coherent – modelo Field Master GS) e da utilização de uma lâmina acoplada a um parafuso micrométrico, foi possível variar a abertura do detector e monitorar a potência incidente, obtendo assim uma curva de potência versus posição, Figura 14a. Na sequência, foi calculada a derivada sob essa curva e realizando um ajuste exponencial (Figura 14b), foi possível obter uma curva de intensidade versus posição e assim determinar a largura meia altura da curva, possibilitando calcular a densidade de potência incidente sob a cerâmica. Através da largura meia altura da curva, também foi possível determinar o diâmetro do feixe utilizado nos experimentos, que corresponde a $(9,2 \pm 0,5)$ mm.

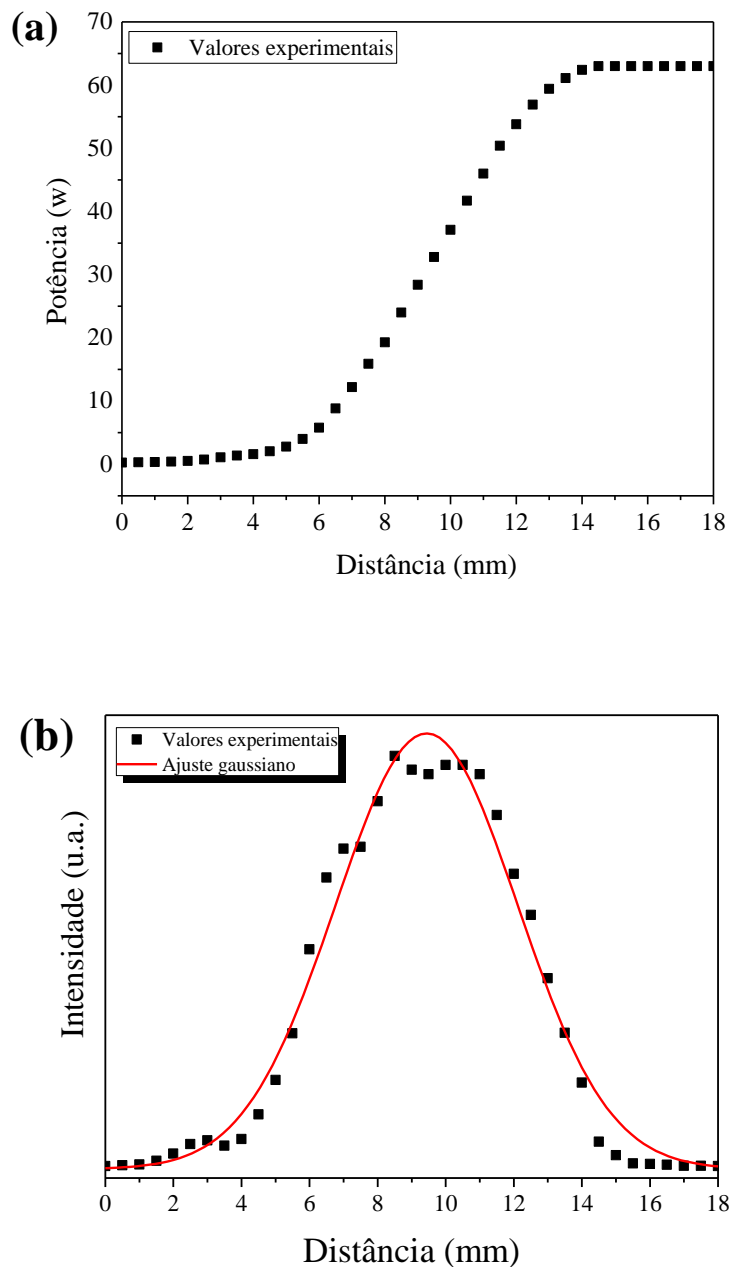


Figura 14 - Determinação da densidade de potência incidente na amostra **(a)** quantificação da potência total do feixe laser, medida por um fotodetector, em função da posição de uma lâmina que se desloca perpendicularmente à direção de propagação do feixe **(b)** derivada da curva anterior possibilitando calcular a densidade de potência através da largura meia altura da curva.

Para iniciar o processo de sinterização é necessário definir uma série de condições experimentais, dentre elas a rampa de aumento da potência do laser (temperatura), a qual pode variar a depender das propriedades físicas do material em estudo. Essa rampa é ajustada levando em consideração os processos de aquecimento, patamar, resfriamento e observações em tempo real durante a execução da rampa. Após vários testes visando

encontrar a melhor taxa de aquecimento, foram definidas as rampas ilustradas na Figura 15 e Figura 16 para a sinterização das cerâmicas SAMED (M= B, Ge) e CABEN, respectivamente. Para o processo de sinterização, a potência é aplicada em cada uma das faces da cerâmica a ser sinterizada, seguindo a rampa descrita.

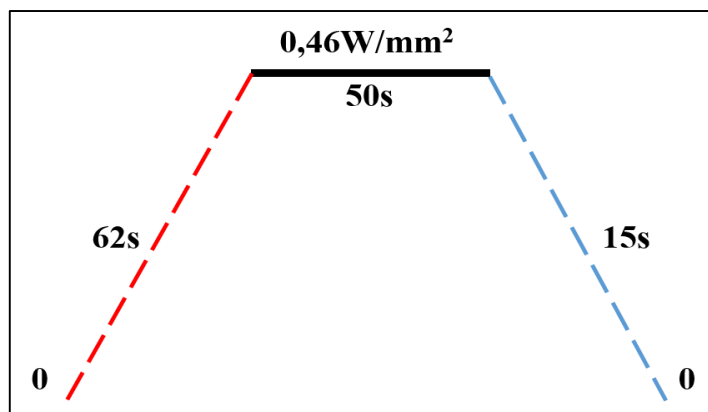


Figura 15 - Imagem ilustrativa da rampa utilizada no processo de sinterização a laser para as amostras SABED com a distância da lente a amostra de 15cm.

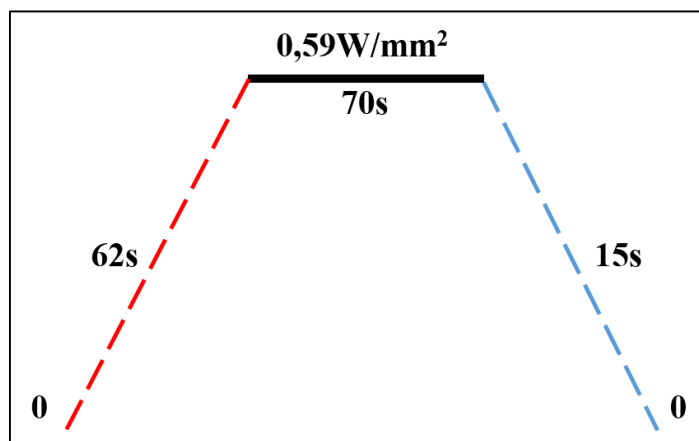


Figura 16 - Imagem ilustrativa da rampa utilizada no processo de sinterização a laser para as amostras CABEN com a distância da lente a amostra de 20cm.

Como a radiação laser possui uma penetração óptica de poucos micrometros em materiais óxidos, a espessura das cerâmicas a verde (pó compacto) acaba tornando-se um importante parâmetro no processo de sinterização. Dessa forma, houve um cuidado em tentar produzir amostras com a mesma espessura, controlando as suas massas iniciais antes da compactação. Para a sinterização propriamente dita, os pós foram calcinados a 600°C por 5h para as amostras SABED. Para as amostras CABEN, foi necessário realizar uma segunda calcinação em 800°C por 1h para a remoção do restante do orgânico. Na sequência, os pós foram misturados em um almofariz de ágata a um ligante orgânico

(solução aquosa de álcool polivinílico 0,1g/mL) e em seguida conformados e prensados (com pressão de 90Kgf/cm²). O resultado final são corpos cerâmicos cilíndricos de aproximadamente 1mm de espessura por 4mm de diâmetro e massa de (18,5 ± 0,5) mg para o SAMED (M= B, Ge) e (20 ± 0,5) mg para o CABEN.

3.4 Difratometria de raios X

A difração de raios X é um poderoso método de análise não destrutivo que pode determinar uma gama de características físicas e químicas dos materiais. Os raios X são radiações eletromagnéticas que corresponde a uma faixa do espectro que vai desde 10 nm a 0,004 nm [CULLITY, 1978]. Eles são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios X é fazendo com que o elétron de alta energia (gerado no catodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). O alvo para a geração de raios X pode ser de diversos materiais como Cu, Cr, Fe e Mo e de diferentes formas [WILL, 2006]. O espectro da radiação gerado a partir do tubo de raios X não é monocromático, apresentando tanto a radiação característica do material empregado com o ânodo (K α , K β), como também a radiação de frenamento do elétron.

Em 1912, *Von Laue* descobriu a difração de raios X por cristais e provou simultaneamente a esse fenômeno a natureza de onda dos raios X e a periodicidade do arranjo dos átomos dentro do cristal. Dessa forma, dependendo do arranjo atômico, os raios difratados podem interagir construtivamente ou destrutivamente. Quando, em uma determinada direção, a diferença de caminhos percorrida por dois raios difratados por planos adjacentes, for dada por números inteiros do comprimento de onda do feixe incidente, ocorrerá uma interferência construtiva, gerando assim um pico no espectro de difração, Figura 17 [WILL, 2006]. Sabendo isso, Bragg formulou uma equação para prever os ângulos em que seriam encontrados os picos de intensidade máxima de difração, ou seja, onde ocorreria as interferências construtivas. Assim, esta condição seletiva ficou conhecida como Lei de Bragg, descrita por:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

Sendo d é a distância interplanar, θ é o ângulo em que ocorre a interferência construtiva conhecido também como ângulo de Bragg, n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda do feixe de raios X em Angstrom (Å).

Neste trabalho, as medidas foram realizadas utilizando o método do pó. As cerâmicas foram previamente moídas (após o processo de sinterização) em um almofariz de ágata e peneiradas (abertura de 150 μm) sob um porta amostra de acrílico untado com graxa de silicone. Para as análises foi utilizado um difratômetro *Bruker D8 Advance* em modo de varredura *step scan* à temperatura ambiente, no intervalo angular de 10° a 60° com passo de 2°/min, utilizando uma fenda de 6 mm e radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). A análise qualitativa da fase estudada foi feita utilizando o banco de dados ICSD (*International Centre for Diffraction Data*).

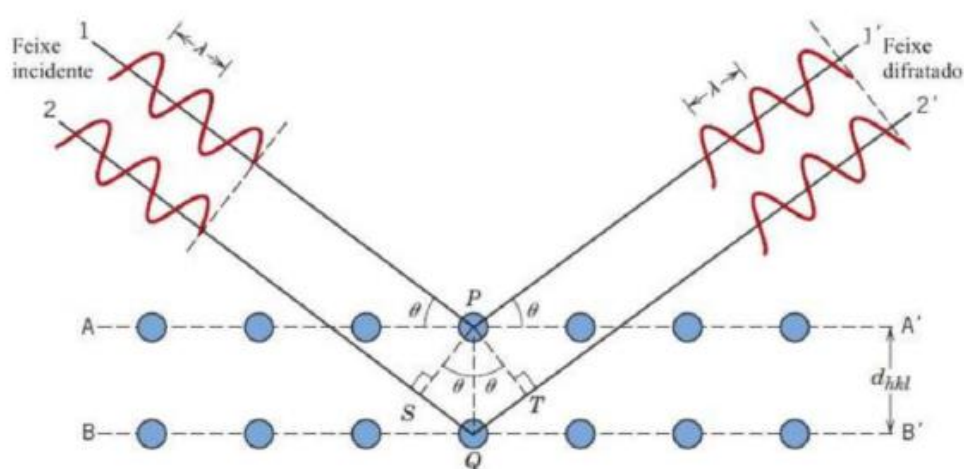


Figura 17 - Representação esquemática da difração de raios X por planos cristalinos.

3.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que investiga a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Através dessa interação é possível obter informações sobre a composição química do objeto em análise. A técnica utiliza uma fonte de luz laser de baixa potência para iluminar pequenas áreas da amostra. Uma parte da luz é espalhada inelasticamente, ou seja, com frequência ou comprimento de onda diferente da radiação incidente [CLARK & DINES, 1986]. A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando, e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, dentre outras coisas [CLARK & DINES, 1986].

Dessa forma, foram realizadas espectroscopia Raman para as amostras SAMED (M= B, Ge) e CABEN com o objetivo de avaliar se há ou não a coexistência das duas

fases cristalográficas, monoclinica e hexagonal, nas amostras sinterizadas a laser. As análises foram realizadas sem nenhum tratamento térmico, químico ou polimento. O microscópio utilizado para essa análise foi um *Micro Raman HR800 da Horiba* da Faculdade de Ciências Universidade do Porto em Portugal. Para estímulo prévio, foi utilizado um laser no comprimento de onda de 514 nm, tempo de aquisição dos espectros de 600s para todas as amostras, com intervalo de 200 a 1000cm⁻¹. Como a microscopia Raman analisa uma pequena área da amostra, foi adquirido pelo menos dois espectros em diferentes regiões da cerâmica (centro e borda respectivamente) para verificação da homogeneidade estrutural.

3.6 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que tem como base as interações que ocorrem entre um feixe de elétrons acelerados e a matéria. Dessa forma, torna-se uma técnica bastante útil para estudo da morfologia de amostras sólidas. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma serie de radiações é emitida, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios x característicos, elétrons Auger e entre outros, quando captados corretamente, irão fornecer informações características sobre a amostra como topografia da superfície, composição química, informações cristalográficas, etc. [LAWES, 1987; GOLDSTEIN, 2003].

Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e retroespalhados. Os elétrons secundários são resultado da ionização dos átomos da amostra pelo feixe de elétrons primário, fornecendo assim uma imagem da topografia em análise com alta resolução. Já os elétrons retroespalhados, são elétrons que sofrem espalhamentos nas camadas mais internas da amostra [GOLDSTEIN, 2003]. Através desses elétrons é possível obter uma imagem com diferentes informações em relação ao contraste que, além de apresentarem uma imagem topográfica (contraste em função do relevo da amostra), também se obtém uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra). Quanto maior o número atômico desses elementos, melhor será a resolução da imagem de composição.

A análise das amostras foi efetuada sem nenhum tratamento térmico, químico ou polimento. O microscópio utilizado para essa análise foi o *JSM-6510LV* da *Jeol* do Centro Multiusuário (*SCMNano UFS*). Para a aquisição das imagens, as amostras foram limpas

em ultrassom de banho da Cristofoli com frequência de 50 KHz por 5 min. Na sequência, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (~20 nm), pela técnica de *sputtering*.

3.7 Caracterização óptica

3.7.1 . Fotoluminescência

A fotoluminescência (PL) refere-se à emissão de luz por um material após ser estimulado por fótons de luz (usualmente visível ou ultravioleta). Apesar desta técnica permitir realizar apenas uma análise qualitativa, ela é amplamente utilizada como uma ferramenta analítica devido, principalmente, à sua sensibilidade, pois permite que pequenas concentrações do íon de interesse de estudo seja analisado [NICHOLS, 1906; YEN *et al.*, 2007].

Na PL, um material ganha energia através da absorção de luz em algum comprimento de onda suficiente para promover um elétron de um nível de menor energia para um nível de maior energia. Depois de um intervalo de tempo, o elétron pode decair não radiativamente para um nível mais estável ou pode decair radiativamente emitindo fótons.

Para mapeamento dos espectros de excitação e emissão dos materiais estudados, foi utilizado um espectrofluorímetro *Jasco* modelo 8600 que utiliza como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 150 W, com monocromadores de excitação e emissão, fenda de excitação de 2,5 nm e de emissão de 2 nm. Os espectros de emissão e excitação foram medidos à temperatura ambiente e no intervalo de comprimento de onda de 350 a 700 nm e de 250 a 450 nm para as amostras SABED e de 400 a 700 nm e de 200 a 420 nm para as amostras CABEN.

Além disso, foram realizadas medidas de PL a baixa temperatura de 13K a 300K em passos de 40K, utilizando um espectrofluorímetro *Fluorolog 3 Horiba Scientific* modelo (FL3-22) no grupo *Functional Organic-Inorganic Hybrids (GFHybrids)* no Instituto de Materiais da Universidade de Aveiro em Portugal. Este equipamento utiliza como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W, com monocromadores de excitação e emissão com grade dupla.

Os espectros de emissão foram corrigidos para detecção e resposta espectral óptica do espectrofluorímetro e os espectros de excitação foram corrigidos para a distribuição espectral da intensidade da lâmpada usando um detector de referência de fotodiodo. As

medições de baixa temperatura foram realizadas usando um criostato de ciclo helicoidal fechado com sistema de vácuo de medição de aproximadamente 5×10^{-6} mbar e um controlador de temperatura (*Lakeshore 330*). A região espectral de análise para os espectros de excitação foi de 250 a 450 nm e para os espectros de emissão de 400 a 700 nm.

3.7.2. Tempo de decaimento

Todo estado excitado, uma vez povoado, tende a relaxar ao estado fundamental através de decaimentos radiativos (emissão de fótons) e não radiativos (fônons). Os decaimentos radiativos podem obedecer, em princípio, a um comportamento cinético de primeira ordem, já que a intensidade de decaimento só depende da população inicial do estado. O decaimento primário é caracterizado por um tempo de decaimento (τ) dado pela equação abaixo [CHEN & MCKEEVER, 1997].

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (2)$$

sendo $I(t)$ a intensidade de luz emitida pelo material após cessar a irradiação; I_0 a intensidade num tempo igual a zero ($t = 0$). Dessa forma, através deste tipo de análise será possível determinar o tempo de decaimento luminescente para as amostras SAMED (M= B, Ge) e CABEN e assim identificar as possíveis aplicações que esses materiais podem trazer.

Para a determinação do τ foi utilizado um espectrofluorímetro *Fluorolog 3 da Horiba* no Center for Optical Materials and Engineering Technology (COMSET) na Carolina do Sul (EUA), permitindo monitorar o tempo de luminescência total. Este equipamento utiliza como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W, com monocromadores de excitação e emissão com grade dupla, fendas de excitação e emissão ajustadas para 1 mm. Para a realização das medidas, as amostras foram excitadas no comprimento de onda no qual apresentam maior emissão luminescente por 5 minutos para alcançar sua saturação.

3.7.3 Transmissão

A transparência é uma característica muito importante para os materiais ópticos, pois abre um leque de possibilidades nas aplicações dos mesmos. Em um material transparente a luz que o atravessa continua se propagando ao longo da mesma direção do

feixe de incidente. Entretanto, estes materiais são raros na natureza e muitos deles apresentam os chamados centros espalhadores de luz.

Quando a concentração de centros espalhadores é suficientemente grande, o material permite a transmissão de luz, entretanto, o feixe de luz não mais irá se propagar na mesma direção do feixe incidente, e sim de forma espalhada. Neste caso o material é dito translúcido. Se o material possui uma quantidade de centro espalhadores ainda maior, o mesmo deixa de ser translucido e passa a ser um material opaco, pois a luz será espalhada de tal forma que não irá permitir a transmissão do feixe incidente [SUÁREZ *et al.*, 2012]. Em materiais cerâmicos existe a possibilidade de várias fontes de espalhamento como poros, fase secundárias, contornos de grãos, materiais não cúbicos e interfaces ásperas. Dentre esses espalhadores, os poros é o que apresentam maior dificuldade de remoção [WANG *et al.*, 2013]. Quando o material é transparente a transmitância monitorada é dita *transmitância in line*, que permite que toda a luz atravesse o objeto, descrevendo trajetórias regulares e bem definidas, já para materiais translúcidos, é monitorada a *transmitância difusa*, na qual os feixes de luz descrevem trajetórias irregulares com intensa dispersão.

Dessa forma, para conhecimento da transmitância das amostras, foram realizadas medidas de *transmitância difusa* nas amostras SABED e CABEN. As análises foram realizadas utilizando um sistema *home-made*, composto de uma lâmpada de halôgênio, duas esferas integradoras e um espectrômetro acoplado a esfera e ao computador para a aquisição dos dados. Todas as amostras foram polidas com lixa d'água 2000 e pasta de diamante até a espessura de aproximadamente 0,5 mm. A Figura 18 traz um esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado nas medidas de transmitância difusa.

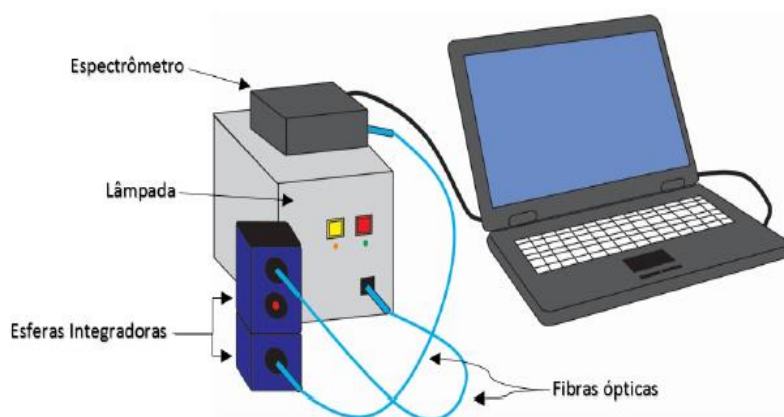


Figura 18 - Esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado para as medidas de transmitância óptica difusa.

Capítulo 4 – Resultados e discussões

4.1. Produção das amostras

Nesta seção serão apresentadas as etapas necessárias para obtenção das cerâmicas. Além disso, serão discutidas as condições para a síntese dos pós, sua sinterização usando o laser de CO₂ e suas caracterizações estrutural e microestrutural. Devido ao grande número de amostras preparadas, e para uma melhor clareza desta etapa do trabalho, em algumas seções serão apresentados como ilustração somente os resultados referentes as amostras SABED3_1_05 e CABEN3_1_05, no entanto, em praticamente todos os casos, foram obtidos resultados para todas as composições.

4.1.1. Síntese dos pós

A produção dos pós foi realizada através do método dos precursores poliméricos também conhecido como método Pechini, sendo este por sua vez, descrito de forma detalhada na Seção 3.1. Foram produzidas 14 estequiometrias, das quais sete pertencentes à família do SrAl₂O₄ e sete do CaAl₂O₄, variando as concentrações do boro e do germânio Eu, Dy e Nd de modo a verificar suas influências na luminescência persistente destas matrizes. Todas as estequiometrias produzidas estão dispostas na Tabela 1 (Seção 3.1) juntamente com suas respectivas nomenclaturas.

Para a determinação da temperatura de calcinação e conhecimento dos eventos térmicos envolvidos durante o processo de síntese, foram realizadas medidas de DTA/TG das soluções precursoras SABED3_1_05 (Figura 19a) e CABEN3_1_05 (Figura 19b), após secagem a 100 °C por 24h. Para uma melhor análise, as curvas foram subdivididas em três estágios principais para ambas as matrizes. Como pode ser visto, com exceção do terceiro estágio, as curvas são praticamente idênticas para os dois materiais.

No primeiro estágio, compreendido entre a temperatura ambiente e 450 °C, ocorre uma perda de massa de aproximadamente 49% acompanhada de dois eventos exotérmicos. Estes eventos estão relacionados com a eliminação de água, além das reações de combustão e eliminação de componentes orgânicos proveniente dos precursores. O segundo estágio, estabelecido entre 450 °C e 600 °C, é caracterizado por perda de massa de ~ 35%, acompanhada por um acentuado pico exotérmico, característico do processo Pechini, acarretado principalmente, devido as reações de combustão [TAI & LESSING, 1992; QIU, XU & QIAO, 2007; SILVA, 2006]. No terceiro estágio, a partir de 600 °C, é possível notar pelo menos dois pequenos picos exotérmico, sendo o pico em torno de 940 °C para o SABED3_1_05 (detalhe na Figura 19a) e em 950 °C para o

CABEN3_1_05 (Figura 19b) melhor evidenciado. De acordo com a literatura, este estágio está relacionado com a cristalização da fase monoclinica em ambas as matrizes [ESCRIBANO *et al.*, 2004; AITASALO *et al.*, 2002].

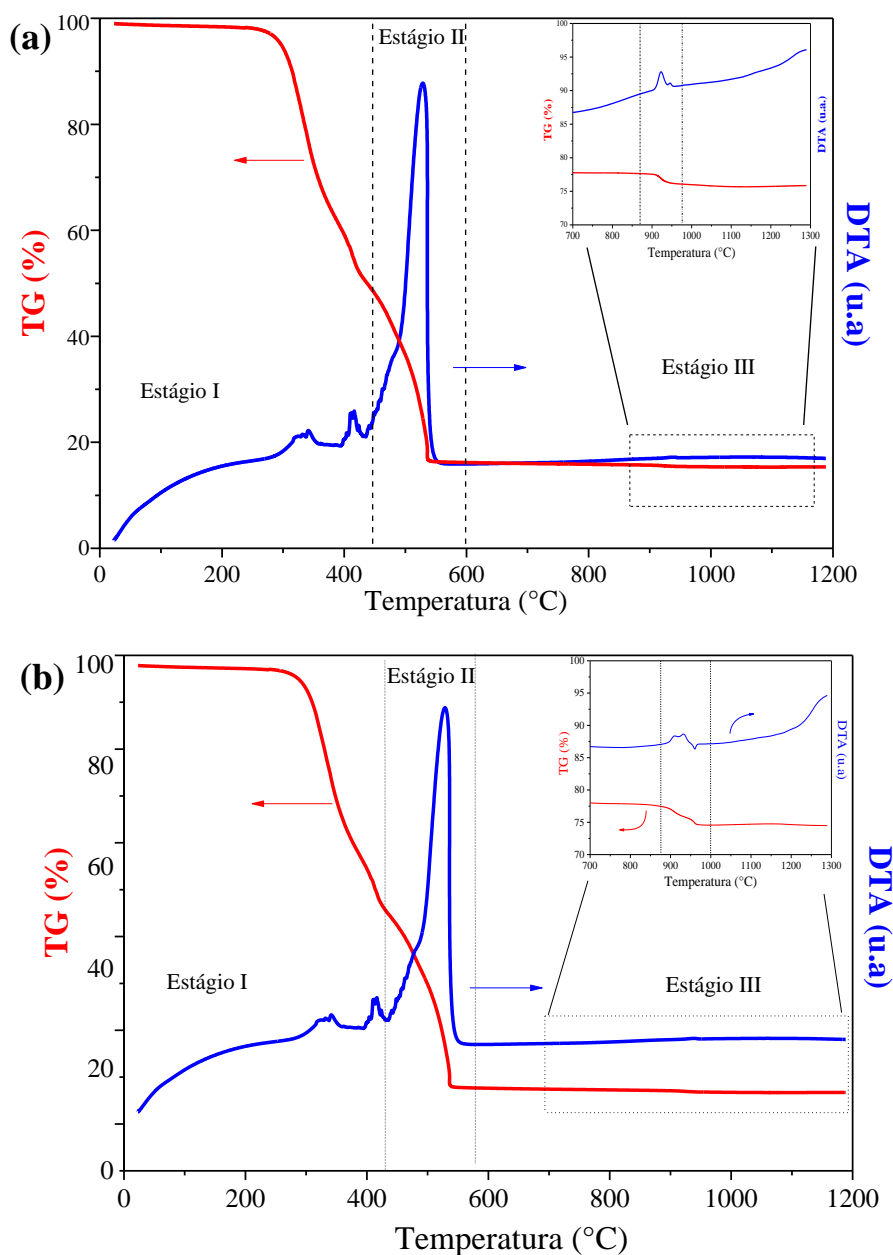
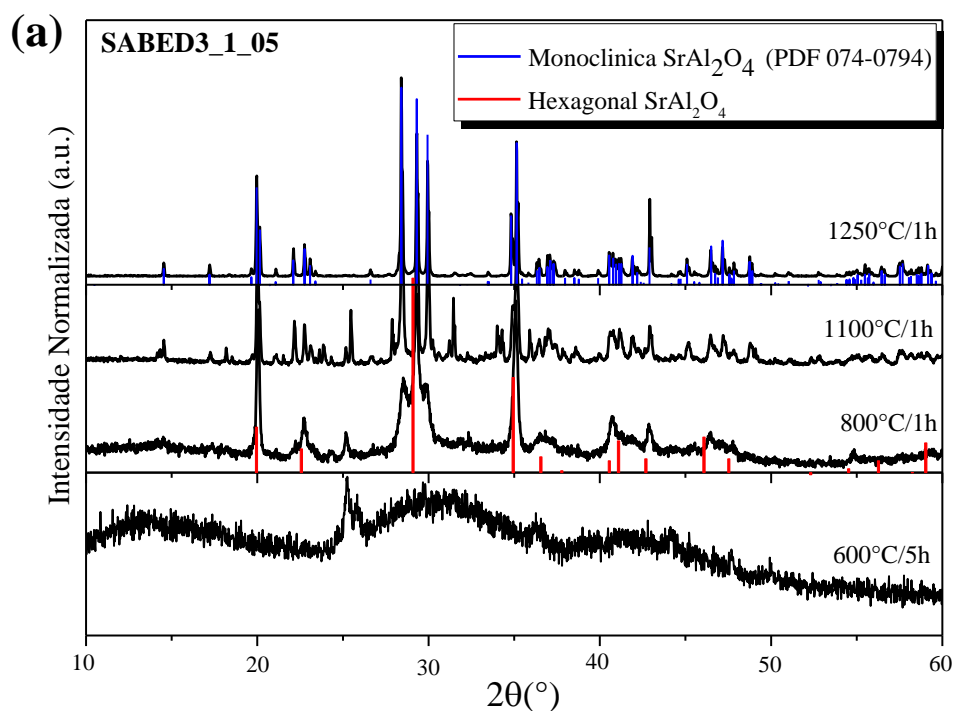


Figura 19 - Curva de DTA/TG para a solução precursora do SABED3_1_05 após a secagem a 100°C/24h (a) SABED3_1_05 e (b) CABEN3_1_05. Em detalhe está destacada a região referente ao 3º estágio do pó após a pré calcinação a 600°C por 5h.

Para melhor acompanhar o processo cristalização em ambas as matrizes, foram realizadas medidas de difração de raios X no SABED3_1_05 e CABEN3_1_05 após tratamento térmico em diferentes temperaturas em forno sem a utilização de atmosfera controlada (Figura 20a e Figura20b). É possível observar que após a 600 °C as duas

amostras apresentam-se praticamente amorfas. Já na temperatura de 800°C observa-se o início da cristalização em ambas as amostras. É possível ver ainda que na temperatura de 800°C, em ambos os materiais, há a presença tanto da fase monoclinica quanto da fase hexagonal, no entanto, é possível observar que essa temperatura não foi suficiente para a total cristalização. Neste caso há a necessidade de elevação da temperatura de tratamento. Quando os materiais são submetidos a 1100 °C é possível observar ainda a presença das duas fases, hexagonal e monoclinica, no entanto, a fase monoclinica mostra-se majoritária em ambas as amostras. Elevando ainda mais a temperatura de tratamento térmico para 1250 °C, observa-se a fase monoclinica é majoritária tanto para o SABED3_1_05 quanto para CABEN3_1_05. Como alguns picos da fase hexagonal se sobrepõem com a fase monoclinica, não pode-se afirmar se somente a fase monoclinica esteja presente nas amostras apresentadas. Na Seção 4.1.3 será ilustrado medidas de análise Raman para que se possa obter mais informações a respeito da fase monoclinica em ambas as matrizes.



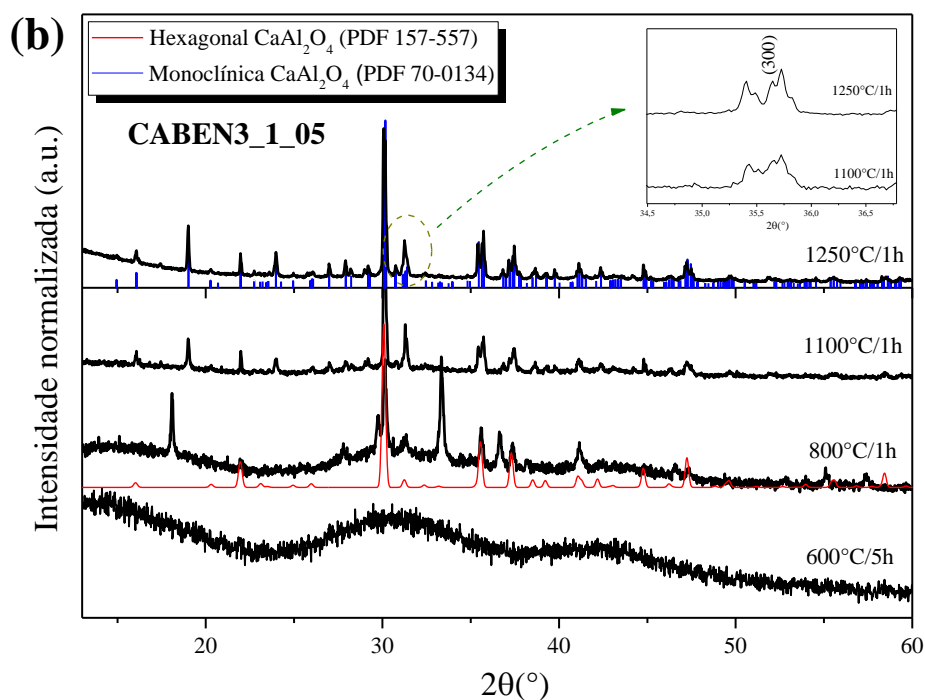


Figura 20 - Difratoigramas de raios X em função da temperatura de calcinação em forno convencional. (a) SABED3_1_05. (b) CABEN3_1_05, em detalhe está destacado o desdobramento do pico referente ao plano cristalino (300).

4.1.2. Sinterização a laser e caracterização micro estrutural

A busca pela melhor condição de sinterização é de suma importância para a caracterização das amostras em estudo. A Figura 21 apresenta imagens de MEV em um dos testes iniciais, numa visão panorâmica, da amostra SABED3_1_05 sinterizada, com densidade de potência de $0,19 \text{ W/mm}^2$ por um tempo de patamar de 30s. Na Figura 21a é possível observar que a densificação não aconteceu por completo, apresentando um grande número de trincas e heterogeneidade entre o centro e a borda do corpo cerâmico. Para tentar solucionar estes problemas, foi constituída uma base do mesmo material da amostra, a qual possui um rebaixo no centro, suficiente para acomodar a cerâmica a ser sinterizada, (detalhe na Figura 21). Com a inserção desse artefato no processo de sinterização, foi possível otimizar o processo impedindo a formação de trincas e melhorando a homogeneidade entre o centro e a borda da cerâmica (Figura 21b). Esta melhoria é resultado da redução de perda de calor dissipado ao meio externo, diminuindo o gradiente de temperatura entre o centro e a borda da cerâmica.

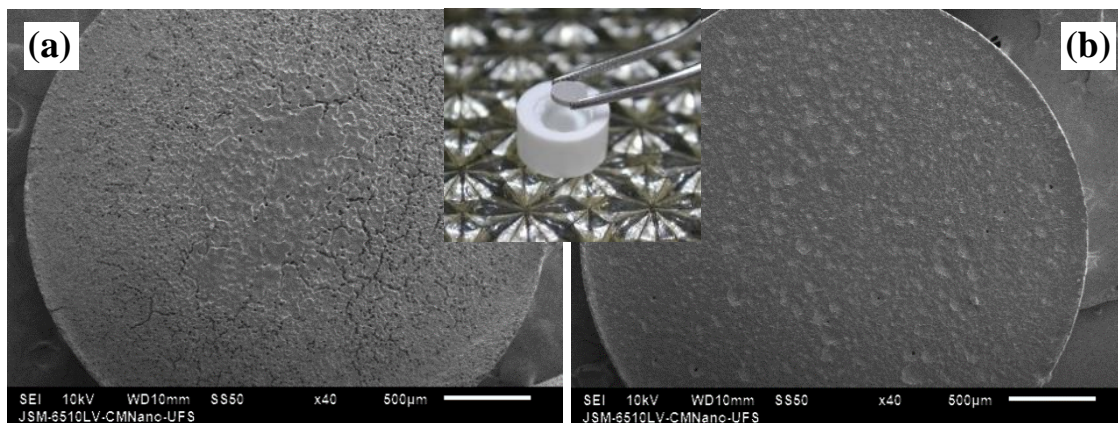


Figura 21 - Imagens de MEV da superfície da cerâmica SABED sinterizada a laser com densidade de potência $0,19 \text{ W/mm}^2$. Em detalhe é apresentado a base utilizada no processo de sinterização das cerâmicas constituída do mesmo material da amostra. **(a)** cerâmica sinterizada sem a utilização da base **(b)** cerâmica sinterizada com o auxílio da base.

Na Seção 3.3 (Figura 15 e Figura 16), foram apresentadas as condições de aquecimento para a sinterização das cerâmicas e algumas características como, a intensidade luminescente a olho nu, a presença de trincas e a fusão superficial, foram fatores de qualidade para determinação da melhor condição de sinterização. Após esta inspeção visual, o passo seguinte foi a realização da análise microestrutural por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Ao realizar a inspeção nas características da microestrutura em diversos testes de condições de sinterização, foi observado que a condição que apresentou o melhor conjunto de resultados, tanto em termos de microestrutura quanto na intensidade luminescente visível a olho nu, foi a densidade de potência de $0,46 \text{ W/mm}^2$ para o SABED, Figura 22, e $0,59 \text{ W/mm}^2$ para o CABEN, Figura 23.

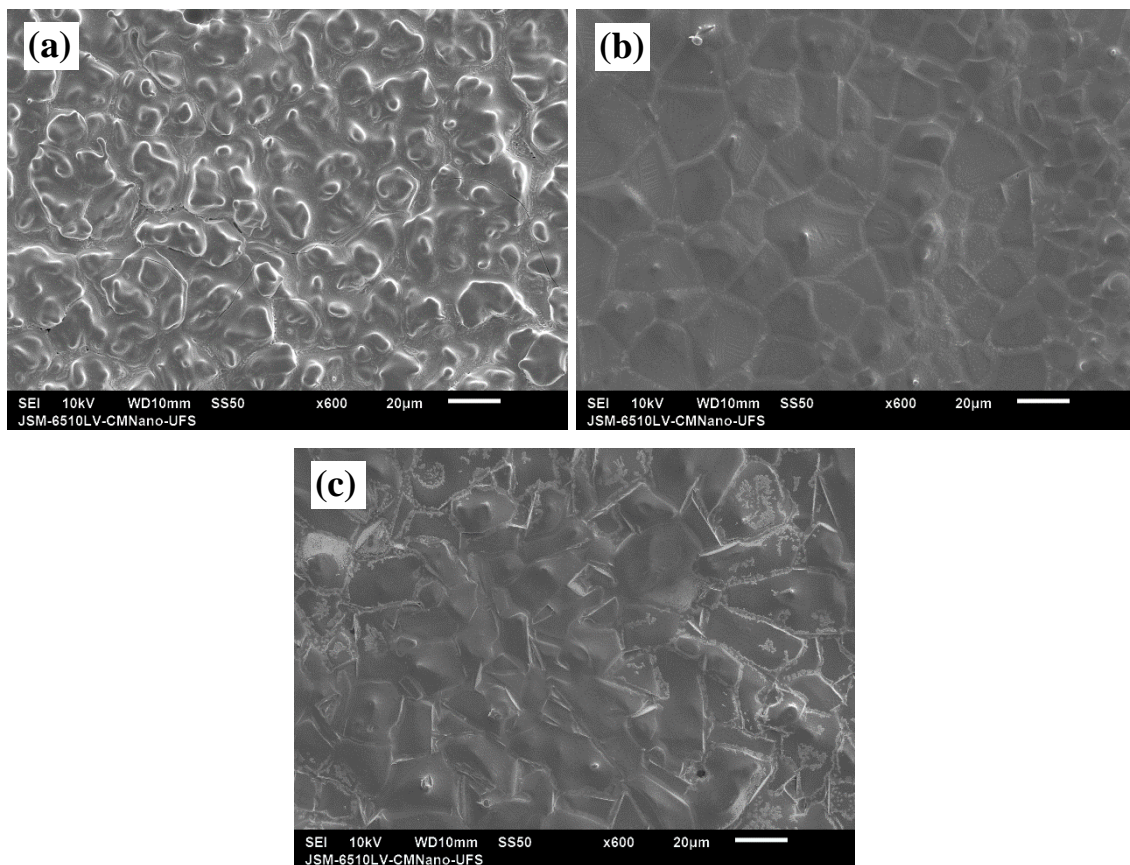


Figura 22 - Imagens de MEV para as cerâmicas (a) SABED1_1_05, (b) SABED3_1_05 e (c) SABED8_1_05 sinterizadas a laser numa densidade de potência de $0,46\text{W/mm}^2$.

Para as amostras SABED1_1_05, SABED3_1_05 e SABED8_1_05 (Figura 22a, Figura 22b e Figura 22c, respectivamente) em que se tem diferentes concentrações de B, é possível observar mudança significativa na forma da microestrutura superficial com o aumento da concentração do boro para as amostras SABED. É possível ver ainda que o aumento da concentração de boro provoca um aumento no tamanho de grão e uma mudança significativa na microestrutura, tornando os grãos mais uniformes com contornos bem definidos. Sabe-se que a concentração do boro atua de forma direta nessa característica da microestrutura superficial, já que o mesmo age como um bom difusor de massa no meio em que é inserido, devido principalmente ao seu baixo ponto de fusão, auxiliando assim na redução trincas e largos contornos de grão que possam estar presentes na superfície da cerâmica. Apesar das demais amostras não estarem apresentadas na Figura 22, esse efeito de difusão de massa, levando ao aumento do crescimento do grão, com o aumento da concentração do boro é observado para todas as amostras SABED. Já para as amostras CABEN1_1_05, CABEN3_1_05 e CABEN8_1_05 (Figura 23a, Figura 23b e Figura 23c, respectivamente) é observado uma diminuição do tamanho do grão com o aumento da concentração do boro em todas as amostras CABEN. Além disso,

as amostras apresentam microestrutura com tamanho de grãos homogêneo, mostrando que nessa matriz, a difusão de massa ocorreu por mecanismos que não levaram ao crescimento do grão.

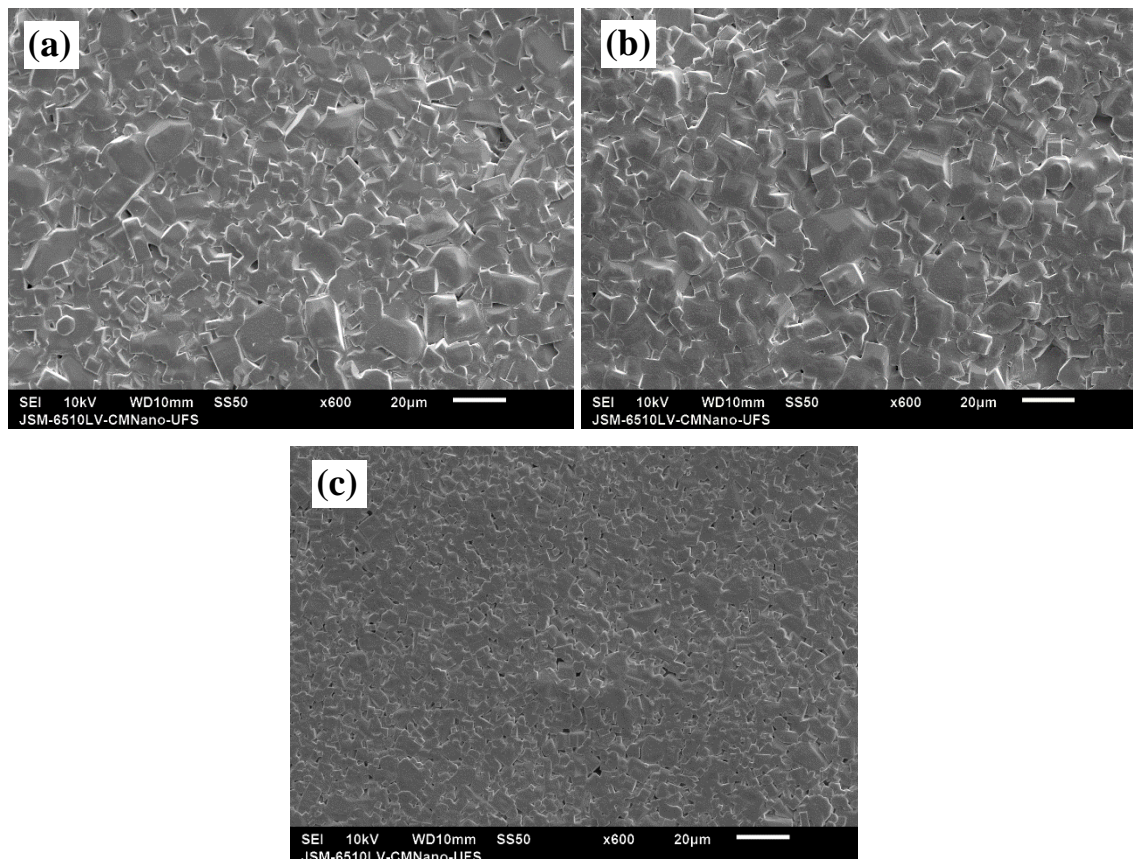


Figura 23 - Imagens de MEV para cerâmicas (a) CABEN1_1_05, (b) CABEN3_1_05 e (c) CABEN8_1_05 sinterizadas a laser com densidade de potência de 0,59 W/mm².

Tal como o boro, o germânio também tem a função de melhorar a difusão de massa nos materiais que o mesmo é inserido. Dessa forma, para averiguar se há diferenças nas contribuições microestruturais que o germânio pode trazer a matriz SrAl_2O_4 , foram realizadas imagens de MEV para amostra SAGED3_1_05, Figura 24. Através da análise é possível constatar que existe homogeneidade entre os grãos. Entretanto, é possível ver que os grãos se apresentam dispersos em algumas regiões da cerâmica, de forma a exibir algumas lacunas entre um grão e outro. Comparando com a amostra SABED3_1_05 (Figura 22b) é notado que o boro proporcionou ao SrAl_2O_4 tamanhos de grãos mais uniformes e sem trincas ou poros em sua superfície. Vale ressaltar que ambas as amostras foram submetidas à mesma condição de sinterização ilustrada na Figura 15 da Seção 3.3.

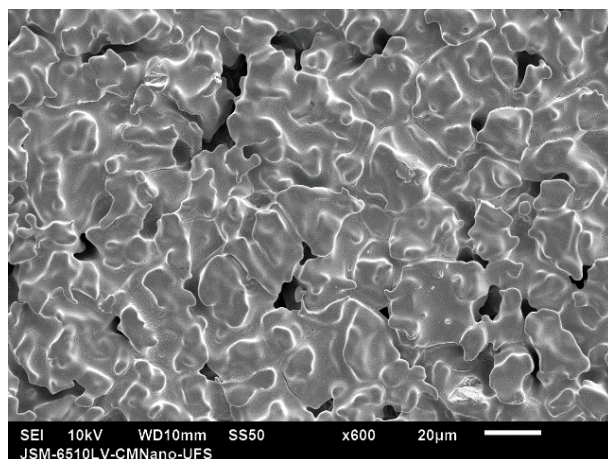


Figura 24 - Imagens de MEV para cerâmica SAGED3_1_05 sinterizada a laser com densidade de potência de 0,46 W/mm².

Nas Figura 25 e 27 são apresentadas imagens de MEV da superfície fraturada (seção transversal) das cerâmicas de SABED e CABEN, respectivamente. Note que em ambos os casos há presença de poros internos, natural em um processo de sinterização, devido ao aprisionamento de gases que ocorre durante a contração das cerâmicas. A rapidez no processo de sinterização também é um importante fator para o favorecimento do aprisionamento de gases. Dentre as amostras do SABED, a SABED3_1_05 (Figura 25e), exibe menor porosidade, e conseqüentemente, é a amostra que exime a maior transmitância difusa. A redução ou eliminação da porosidade fechada, e conseqüentemente o aumento da densidade relativa em materiais cerâmicos, não é um processo fácil e tem sido objeto de pesquisa de diversos autores. Apesar das amostras exibirem porosidade, observe que nas fraturas houve quebra intragrão para as amostras de ambas as matrizes, indicando que houve boa densificação das cerâmicas. Na Seção 4.2.4 será apresentado que apesar da porosidade interna, as cerâmicas sinterizadas a laser apresentam boa transmitância difusa.

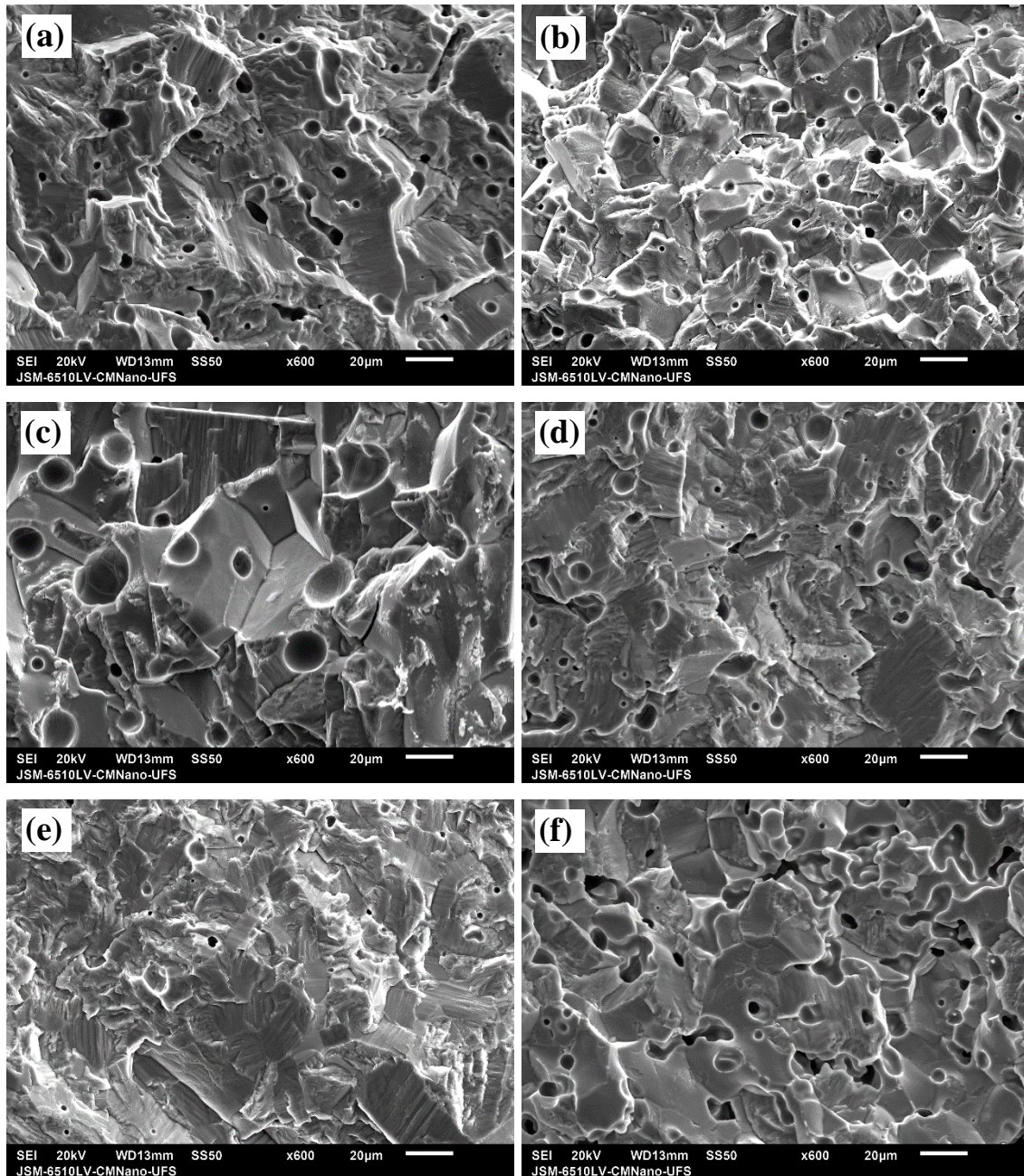


Figura 25 - Imagens de MEV da superfície fraturada (seção transversal) das cerâmicas sinterizadas numa densidade de potência $0,46 \text{ W/mm}^2$ (a) SABED1_01_01, (b) SABED3_01_01, (c) SABED8_01_01, (d) SABED1_1_05, (e) SABED3_1_05, (f) SABED8_1_05, todas com espessura de 0,7 mm.

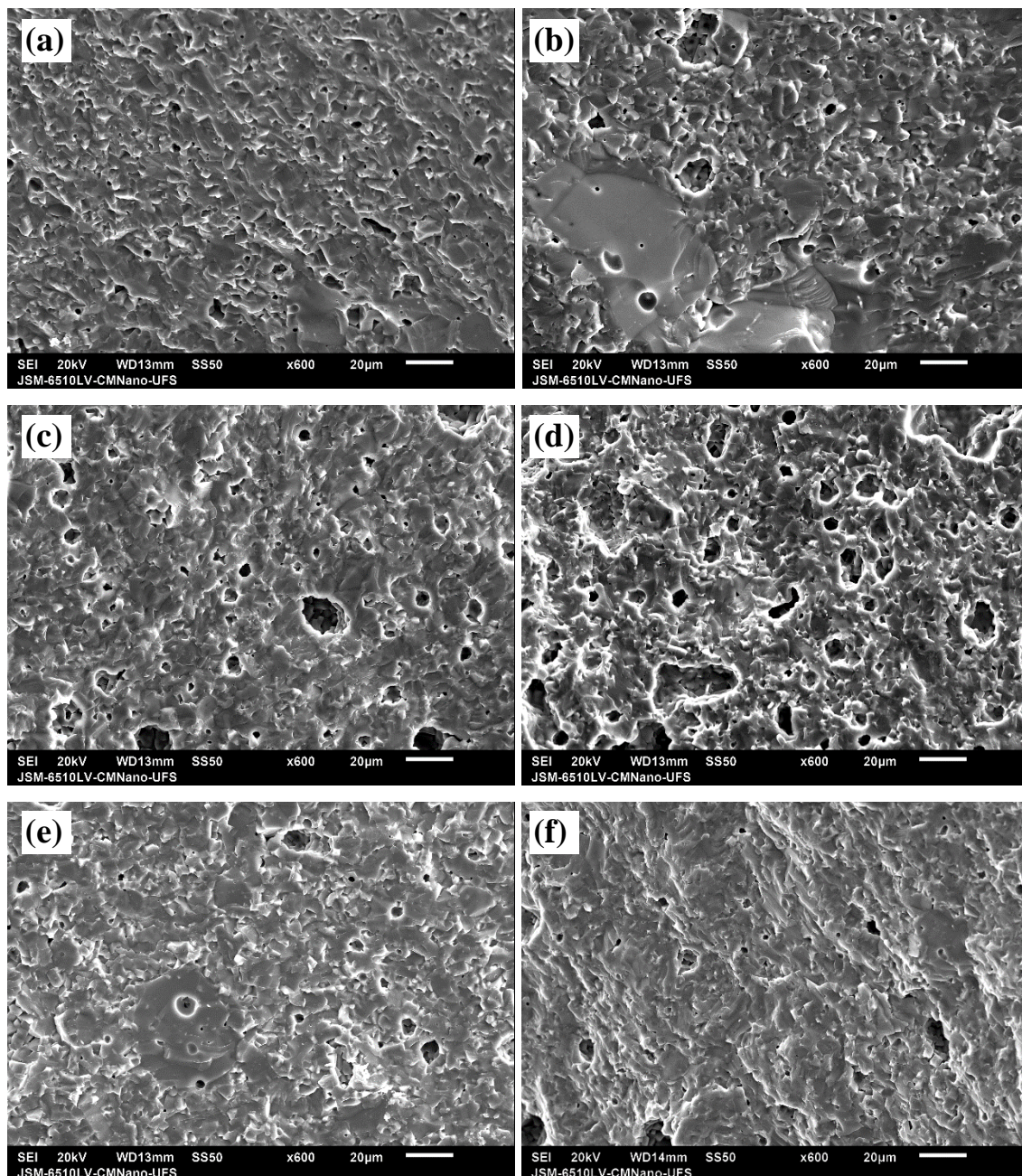


Figura 26 - - Imagens de MEV da superfície fraturada (seção transversal) das cerâmicas sinterizadas numa densidade de potência 0,59 W/mm² (a) CABEN1_05_05, (b) CABEN3_05_05, (c) CABEN8_05_05, (d) CABEN1_1_05, (e) CABEN3_1_05, (f) CABEN8_1_05.

Adicionalmente, pode ser visto na Figura 27 imagens de MEV da seção transversal das cerâmicas de SABED3_1_05 (Figura 27a) e SAGED3_1_05 (Figura 27b) para verificação da influência do germânio na formação dos poros internos da cerâmica. Observa-se que a amostra com Ge (SAGED3_1_05) apresenta maior porosidade quando comparada a amostra com o boro. Não há parâmetro na literatura para realização de uma comparação, uma vez que não há relatos da produção de SrAl_2O_4 dopado com Ge.

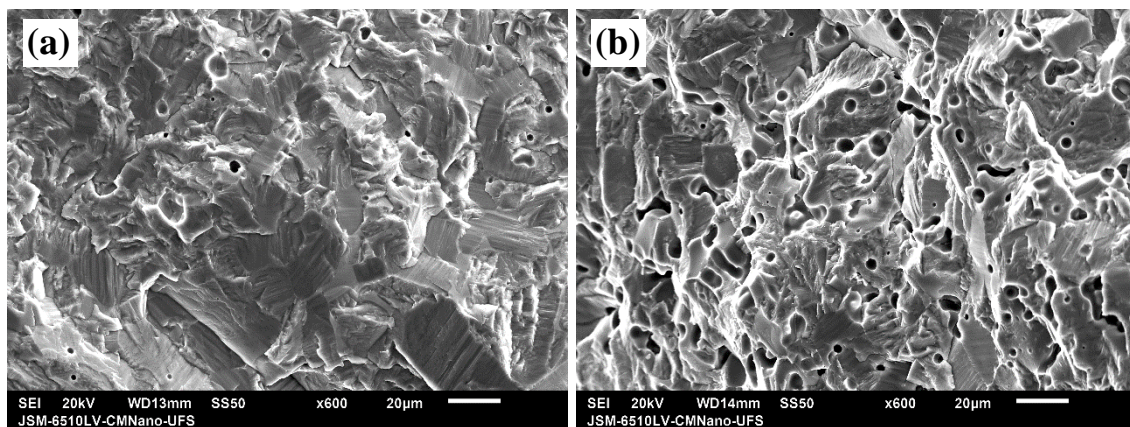


Figura 27 - Imagens de MEV da superfície central fraturada para as cerâmicas (a) SABED3_1_05 e (b) SAGED3_1_05, ambas com espessura de 0,7 mm.

Um outro parâmetro visual analisado para determinar a qualidade das cerâmicas foi a intensidade luminescente visível a olho nu. Na Figura 28 são apresentadas fotos das cerâmicas sinterizadas a laser em atmosfera aberta, 10s após cessada a excitação com luz UV (lâmpada de Hg). Apesar das amostras apresentarem porosidade interna, todas apresentam alta intensidade luminescente visível a olho nu, na cor verde para as amostras SABED e SAGED, Figura 28a, e na cor azul para as amostras CABEN, Figura 28b. Este resultado é um indicativo de que o processo de redução do európio ocorreu em ambas as matrizes, pois a emissão característica do Eu^{2+} para a matriz SrAl_2O_4 mostra-se na região do verde e para a matriz CaAl_2O_4 na região do azul [MATSUZAWA *et al.*, 1996]. Nas próximas seções estes resultados serão melhor discutidos.

É possível ver ainda, que praticamente não há variação nas intensidades luminescentes visíveis a olho nu das amostras CABEN (Figura 28b) mesmo com a variação da concentração do B, Eu ou Nd. Além disso, há boa homogeneidade de emissão em todo o corpo cerâmico. Já as amostras SABED (Figura 28a), foi observada uma dependência na intensidade luminescente com a variação da concentração dos dopantes. Visualmente, as amostras SABED3_01_01, SABED8_01_01 e SABED8_1_05 mostram intensidades luminescentes visível a olho nu inferiores às demais. Considerando a amostra com Ge, observa-se que não houve diferença significativa, na intensidade visível a olho nu e homogeneidade na emissão do corpo cerâmico, quando comparada com a amostra com boro e mesma concentração de Eu e Dy. É importante ressaltar que todo o processo de sinterização foi realizado sem atmosfera controlada para ambas as matrizes.

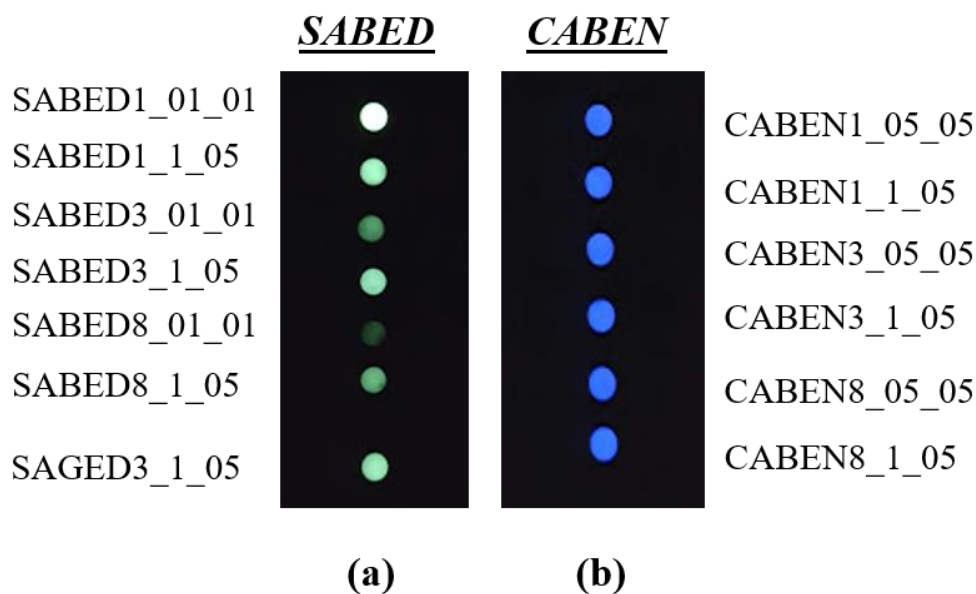


Figura 28 - Cerâmicas sinterizadas a laser em atmosfera aberta **(a)** SABED e SAGED numa densidade de potência de 0,46 W/mm² **(b)** CABEN numa densidade de potência de 0,59 W/mm², após cessada a irradiação UV. Fotos das cerâmicas 10s após cessada a irradiação.

4.1.3. Caracterização estrutural

Na Figura 29 são apresentados os difratogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas a laser. Observa-se que todas as amostras apresentam a fase monoclinica, indexada de acordo com o PDF 074-0794 (SrAl₂O₄ - Figura 29a) e PDF 070-0134 (CaAl₂O₄ - Figura 29b) do banco cristalográfico ICSD. Para o SABED, as amostras SABED1_1_05, SABED3_1_05 e SAGED3_1_05 também exibem uma pequena quantidade de fase espúria indexada como EuAlO₃ e/ou DyAlO₃, que devido à baixa intensidade do pico e por terem a mesma estrutura cristalina, não foi possível realizar uma identificação mais precisa. Dessa forma, nomeou-se esta segunda fase como LnAlO₃ (Ln = Eu ou Dy).

Como discutido no início desta seção (Figura 20a), o pó de partida, calcinado a 600°C e 800°C, não apresentam fase cristalina única e para estabilizar na fase monoclinica ainda passa por uma série de transições. Este fato associado com as altas taxas de aquecimento e resfriamento o processo de sinterização pode resultar numa segregação de fase, como observado nessas amostras. Para as amostras CABEN, em destaque (Figura 29b), é possível observar o desdobramento do pico (300) em $2\theta \sim 35,5^\circ$, sendo este mais um indício da formação da fase monoclinica do CaAl₂O₄ [JANACOVA *et al.*, 2007]. Além disso, diferentemente do que foi observado para o SABED, nenhuma fase espúria foi observada nas amostras CABEN.

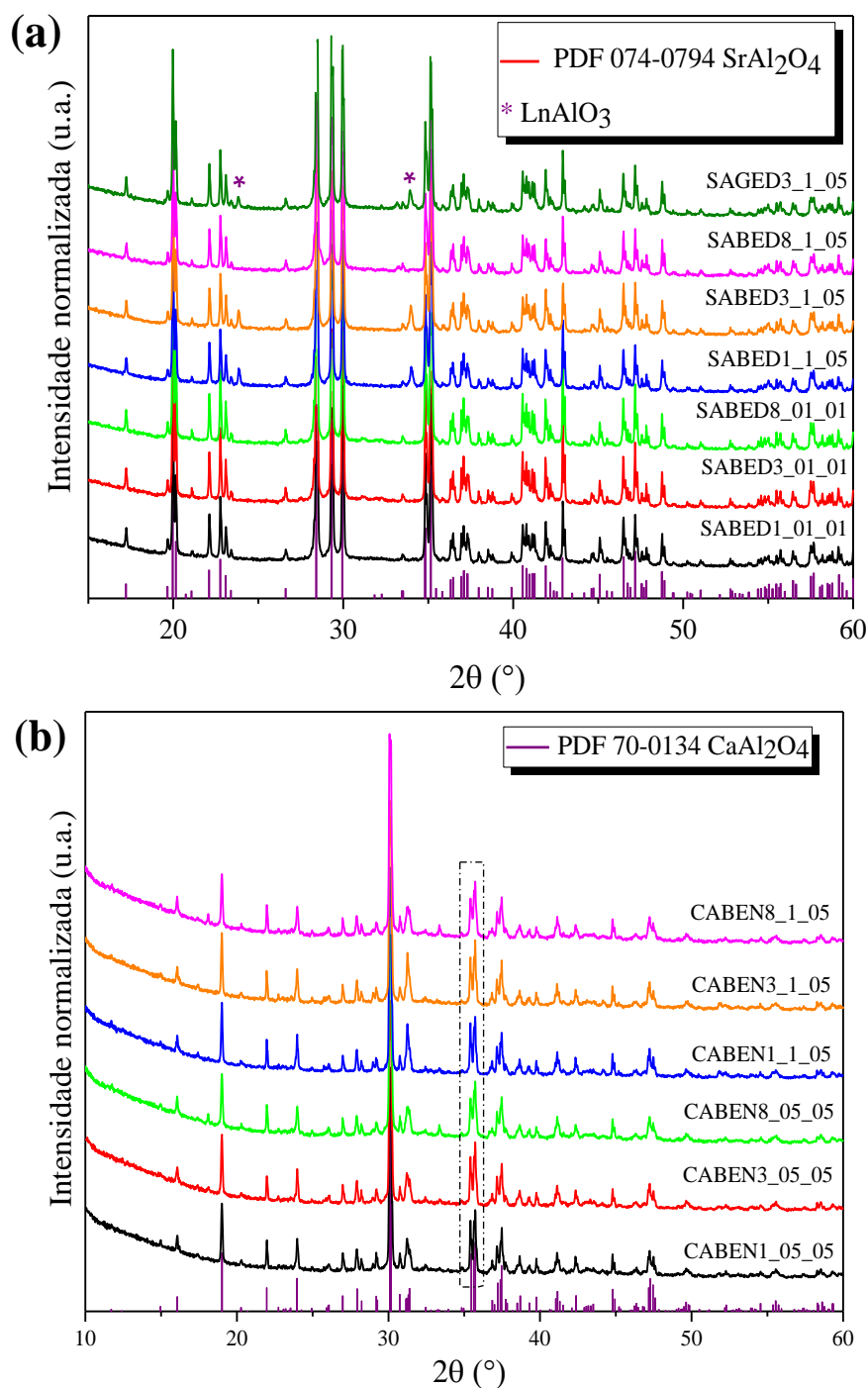


Figura 29 - Difractogramas de raios X das para todas as cerâmicas de (a) SABED e SAGED, (b) CABEN sinterizadas a laser.

Apesar do desdobramento do pico referente ao plano cristalino (300) para as amostras CABEN ser um indicativo da formação da fase monoclinica, os padrões das fases monoclinica e hexagonal se sobrepõe para ambas as matrizes, dificultando assim a confirmação de se há somente a monoclinica nas amostras produzidas. Visando solucionar tais dúvidas, foi realizado o estudo de microscopia Raman das amostras

estudadas. Nas Figura 30 e 32 são apresentados os espectros de espalhamento Raman das regiões de centro, borda e contorno de grão para as amostras SABED e SAGED e nas regiões de centro e borda para as amostras CABEN, Figura 32. Como apresentado na Figura 23, cerâmicas CABEN apresentam região de contorno de grão bastante estreita, dificultando assim a realização da análise nessa região.

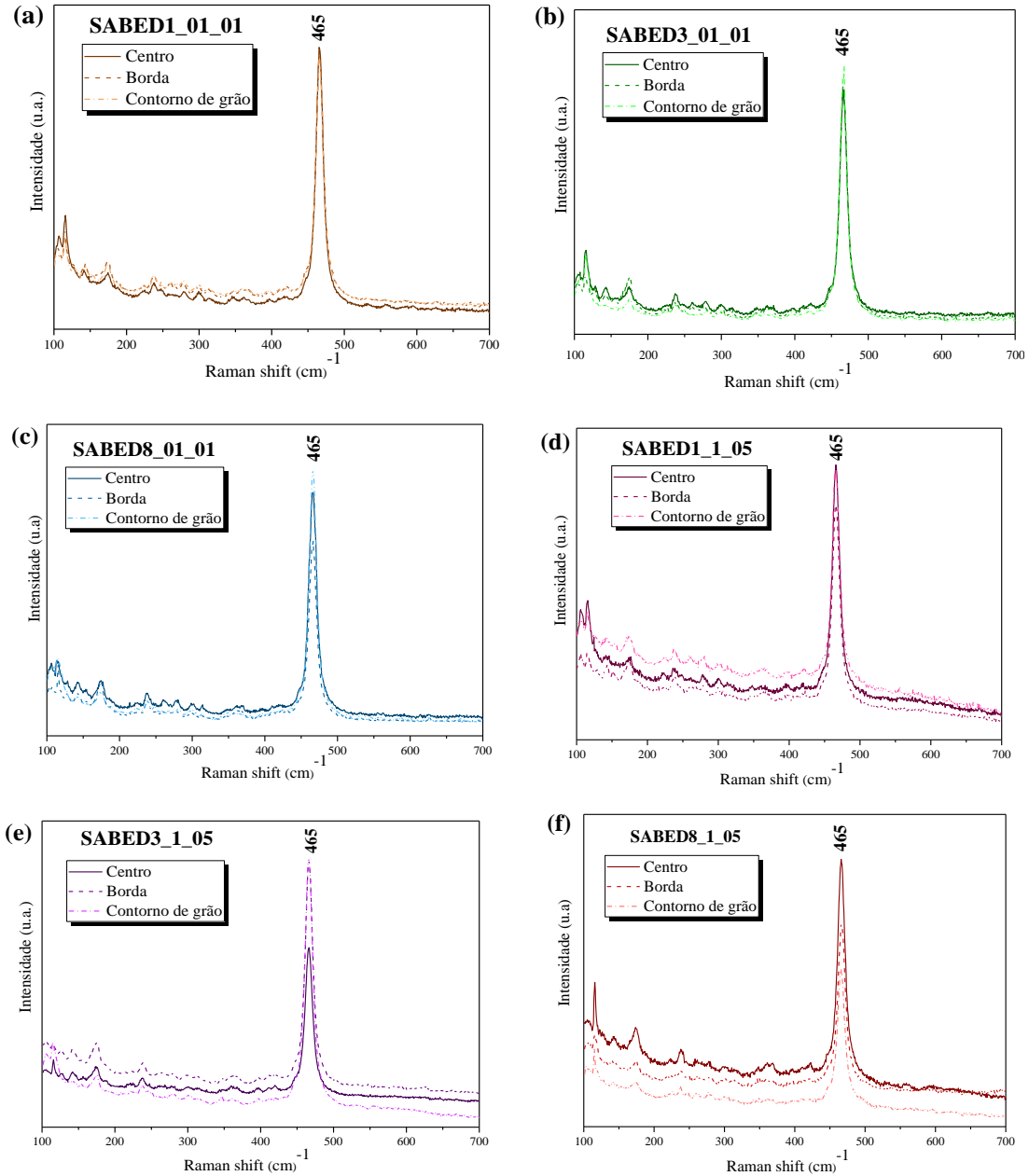


Figura 30 - Espectros Raman para diferentes regiões da amostra SABED sinterizada a laser. (a) SABED1_01_01, (b) SABED3_01_01, (c) SABED8_01_01, (d) SABED1_1_05, (e) SABED3_1_05 e (f) SABED8_1_05.

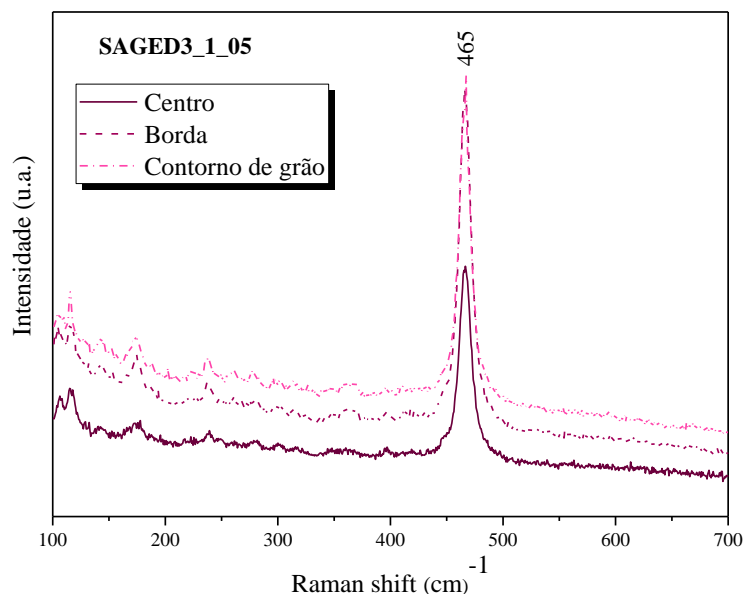


Figura 31 - Espectros Raman para diferentes regiões da amostra SAGED sinterizada a laser.

No SABED e SAGED, a banda intensa em 465cm^{-1} , principal modo ativo da estrutura monoclinica (modo ativo que exibe maior intensidade), é atribuída à vibração de flexão do grupo O – Al – O no compartilhamento do canto tetraédrico. Os modos Raman para a região maior que 600 cm^{-1} são atribuídos devido ao alongamento e vibração do O – Al, já os modos Raman na região entre 100 cm^{-1} a 420 cm^{-1} são atribuídos a sobreposição de algumas vibrações de simetria ou podem estar relacionadas as características fracas de algumas bandas Raman [ESCRIBANO *et al.*, 2005; LIANG, QI & LU, 2009; TERRASCHKE *et al.*, 2015; AROZ *et al.*, 2012; ROJAS-HERNANDEZ *et al.*, 2018; DIAS & MOREIRA 2018]. Teoricamente são esperados 81 modos ativos para a estrutura monoclinica. No entanto, a grande maioria desses modos possuem baixa intensidade, dificultando assim a sua identificação no espectro [ROJAS-HERNANDEZ *et al.*, 2018; DIAS & MOREIRA 2018]. Para solucionar tal problema, seria necessário um estudo mais detalhado com auxílio de simulação computacional para que se consiga prever a localização desses modos e comparar com os resultados obtidos experimentais. É possível ver ainda que todas as amostras SABED exibem o mesmo espectro Raman, independente da região analisada, mostrando assim boa homogeneidade estrutural das amostras produzidas.

Para as amostras CABEN, Figura 32, são observados vários modos ativos, sendo o principal modo Raman identificado em 545 cm^{-1} , relacionado ao movimento de átomos da ponte de oxigênio dentro das ligações de Al – O – Al, indicativo da presença da

estrutura monoclinica nas amostras sinterizadas a laser. Os demais modos ativos também fazem parte da estrutura monoclinica, no entanto, as localizações desses modos também coincidem com os modos ativos da estrutura hexagonal. O modo Raman de maior intensidade identificado em 520 cm^{-1} , também está atribuído ao movimento de átomos da ponte de oxigênio dentro das ligações de Al – O – Al. Já os modos entre 613 cm^{-1} a 900 cm^{-1} são atribuídos aos modos de alongamento do Al – O [JANAKOVA *et al.*, 2007]. Assim como as amostras de SrAl_2O_4 , as amostras CABEN também exibem o mesmo espectro Raman para todas as áreas analisadas, confirmando a homogeneidade estrutural das amostras produzidas.

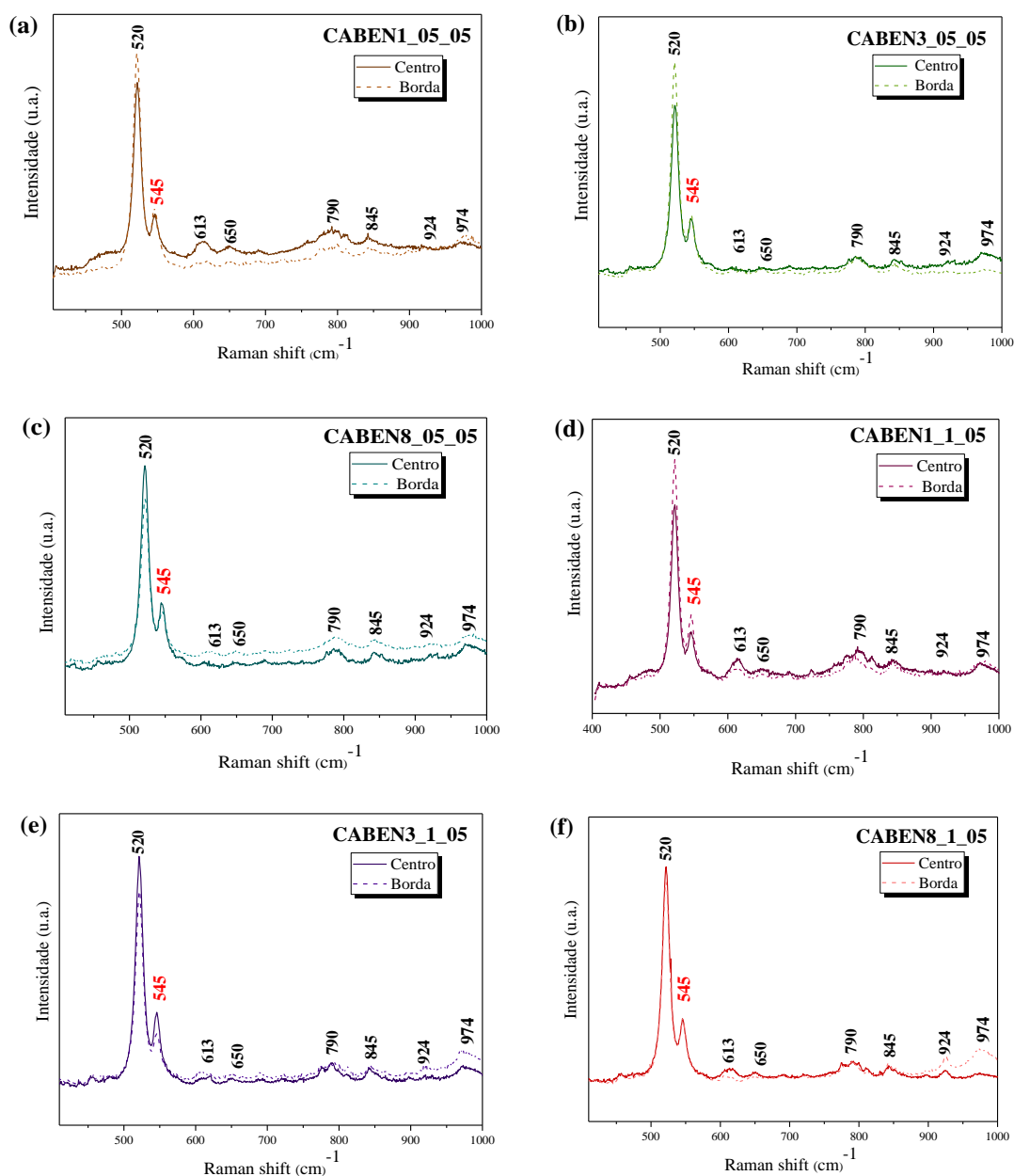


Figura 32 - Espectros Raman para diferentes regiões da amostra CABEN sinterizadas a laser.
 (a) CABEN1_05_05, (b) CABEN3_05_05, (c) CABEN8_05_05, (d) CABEN1_1_05,
 (e) CABEN3_1_05 e (f) CABEN8_1_05.

Na Figura 33 são apresentados os espectros Raman normalizados para as amostras SABED e CABEN. É possível observar que todas as amostras produzidas, para as duas matrizes, não houve alterações significativas entre os espectros com as concentrações dos dopantes. Para a amostra SABED, mesmo com a troca do B pelo Ge, curva em laranja na Figura 33a, nenhuma alteração é observada. Estes resultados juntamente com os difratogramas de raios x (Figura 29) para ambas as matrizes, confirmam a qualidade estrutural e homogeneidade das amostras produzidas.

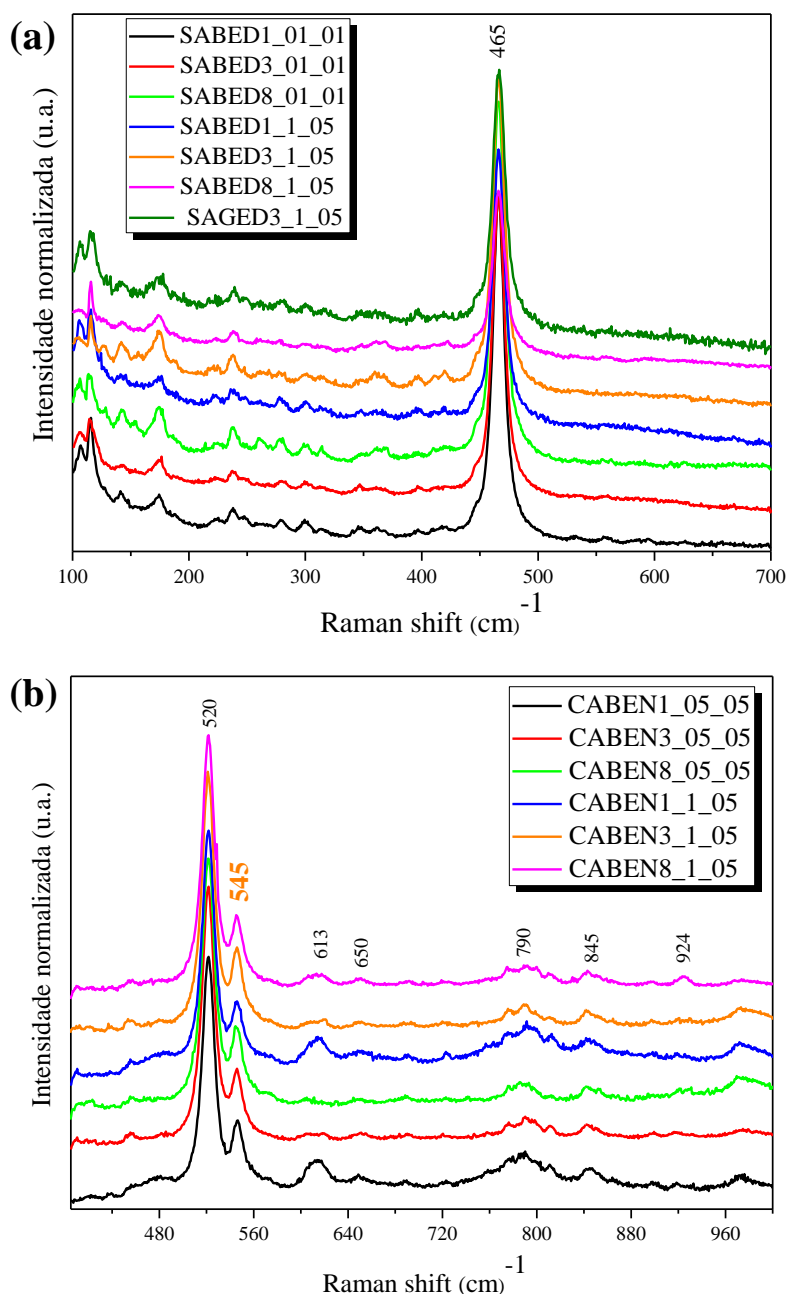


Figura 33 - Espectros Raman da região central para todas as cerâmicas (a) SABED e SAGED; (b) CABEN, sinterizadas a laser.

4.1.4. Conclusões parciais

De acordo com os resultados apresentados até o presente momento, pode-se concluir que o método de síntese adotado foi eficaz para produção dos pós de $\text{Sr}_{1-x-y}\text{M}_z\text{Al}_{2-z}\text{O}_4:\text{Eu}_x, \text{Dy}_y$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Ge}$) e $\text{Ca}_{1-x-y}\text{B}_z\text{Al}_{2-z}\text{O}_4:\text{Eu}_x, \text{Nd}_y$. Por meio da técnica de sinterização a laser foram obtidas cerâmicas com boa qualidade microestrutural e estrutural quando sinterizadas sob a condição de $0,46 \text{ W/mm}^2$ e tempo de patamar de 50 s para o SABED, e de $0,59 \text{ W/mm}^2$ e tempo de patamar de 70s para o CABEN. Ambas as matrizes apresentam os modos ativos característico da estrutura monoclínica independente da concentração dos dopantes.

Foi possível constatar que todas as amostras apresentam boa intensidade luminescente visível a olho nu, com emissão no verde para as amostras SABED e com emissão no azul para as amostras CABEN. Este resultado é um indicativo de que o processo de redução do európio ocorreu e possibilita-nos o estudo óptico que será apresentado nas seções subsequentes.

4.2. Espectros de emissão fotoluminescente

4.2.1. Caracterização PL do SABED à temperatura ambiente

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados de PL do SABED. Na Figura 34 são apresentados os espectros de emissão sob excitação a 365 nm das amostras SABED sinterizadas a laser. Para uma melhor visualização os espectros foram normalizados pelo ponto máximo da curva. Todas as amostras apresentam uma banda larga centrada em 513 nm característica da emissão do Eu^{2+} , cuja luminescência se deve à transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ [CHEN *et al.*, 2011]. Note que mesmo as amostras SABED1_1_05 e SABED 3_1_05, apresentando uma pequena quantidade de fase espúria, as amostras possuem o mesmo espectro de emissão. O processo de redução em atmosfera aberta foi discutido na Seção 2.5, na qual foram também apresentadas quatro condições específicas para que tal redução aconteça.

Das quatro condições propostas, a quarta condição, “a matriz hospedeira deve ter uma estrutura adequada, com a composição de grupos de ânions tetraédricos (BO_4 , SO_4 , PO_4 , SiO_4 ou AlO_4)” é a que merece maior atenção, já que as primeiras condições são facilmente satisfeitas para a matriz do SrAl_2O_4 [PEI &SU, 1993; ZHANG *et al.*, 2015]. Para que a quarta condição seja satisfeita, é necessário que exista uma estrutura 3D que, no caso do SrAl_2O_4 é a molécula AlO_4 , que porta cavidade suficiente para acomodar o íon Eu^{2+} . Dessa forma, a estrutura monoclinica, é de suma importância para que haja a redução do Eu^{3+} .

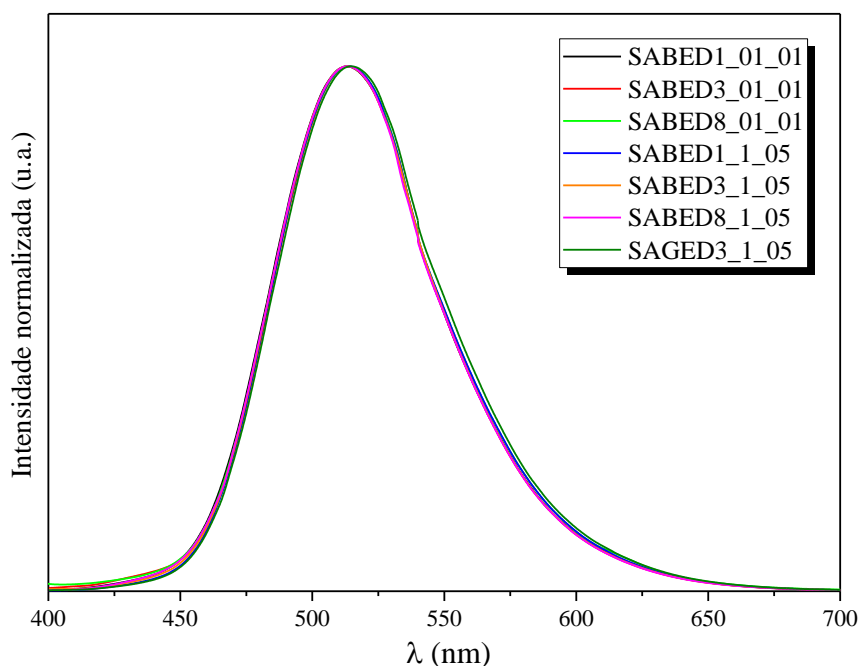


Figura 34 - Espectro de emissão do SABED medidos à temperatura ambiente sob excitação em 365 nm.

Para avaliar a existência do Eu^{3+} , na Figura 35 são apresentados os espectros normalizados de emissão com excitação em 275 nm. É possível observar a presença das transições características $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3$ e 4) do Eu^{3+} em todas as amostras [COTTON, 2006]. Este resultado mostra que nem todo o Eu^{3+} foi reduzido. Esse comportamento tem sido reportado na literatura por *Clabau et al.*, afirmando ser impossível a completa redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} . Apesar da presença das transições $^7\text{F}_j$ do Eu^{3+} , é notória a superioridade da intensidade de emissão do Eu^{2+} , uma vez que eficiência luminescente da transição $4\text{f}^65\text{d}^1 \rightarrow 4\text{f}^7$ do Eu^{2+} é maior com relação às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ do Eu^{3+} [AVCI *et al.*, 2012]. Essa eficiência da transição $4\text{f}^65\text{d}^1 \rightarrow 4\text{f}^7$ do Eu^{2+} está relacionada por ser uma transição permitida pela regra de seleção ($\Delta J=1$), diferente das transições $^7\text{F}_j$ do Eu^{3+} que são proibidas pela regra de seleção e permitida pelos mecanismos de dipolo elétrico e magnético [COTTON, 2006; NAZAROV *et al.*, 2017].

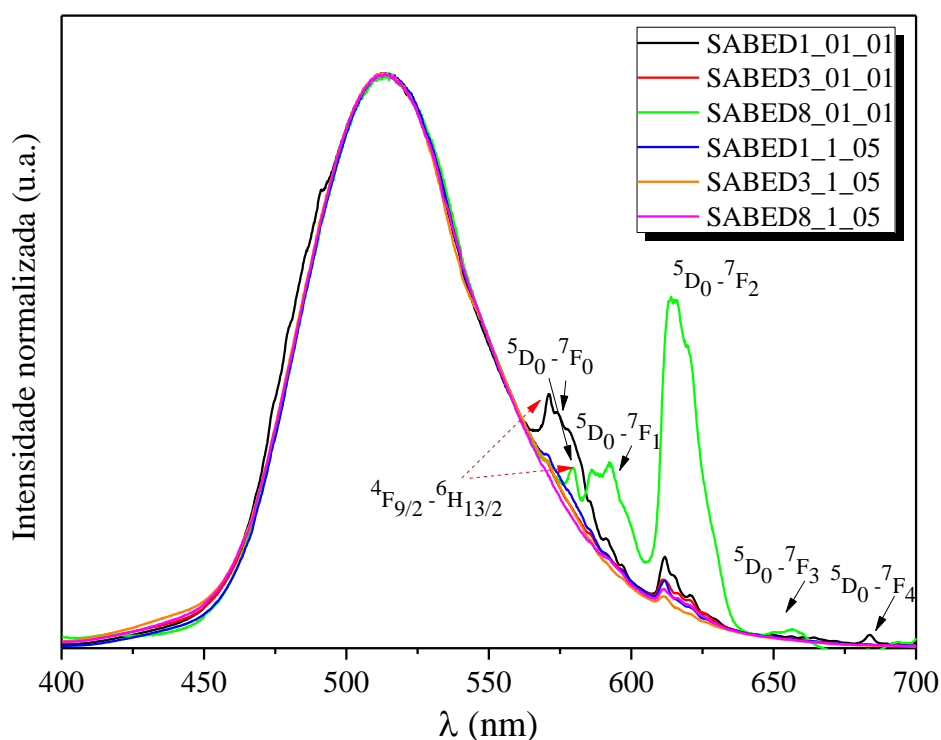


Figura 35 - Espectro de emissão do SABED medidos à temperatura ambiente sob excitação no comprimento de onda de 275 nm, destacando as emissões característica do Eu^{3+} .

Dentre as transições do Eu^{3+} , a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, hipersensível ao ambiente em que o európio está inserido, mostra-se presente para todas as amostras. Além disso, essa transição é um indicativo que o Eu^{3+} ocupa sítios de baixa simetria, pois, quando a simetria dos sítios de ocupação é alta, a transição que domina o espectro é $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, por ser uma transição permitida por dipolo magnético e por não sofrer influência do ambiente

químico. Outro fator que chama a atenção, é a presença a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (~580 nm), evidenciada nas amostras SABED1_01_01 e SABED8_01_01. Esta transição serve como um indicativo do número de sítios opticamente ativos ocupados pelo Eu^{3+} na matriz em que o mesmo é inserido. Devido à similaridade do tamanho dos raios iônicos entre o Eu^{3+} e Sr^{2+} , é esperado que o Eu^{3+} esteja em ambos os sítios do Sr [KAIYA, *et al.*, 2000; NAZAROV *et al.*, 2012; NAZAROV *et al.*, 2017]. Devido a intensidade da banda de emissão $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$, característica do Eu^{2+} , é esperado que tenha havido uma sobreposição do segundo pico da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Dessa forma, se faz necessário o monitoramento do espectro de emissão sob a excitação no comprimento de onda referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (aproximadamente 684 nm), pois assim o espectro não terá influência da banda de emissão do Eu^{2+} , facilitando assim a identificação dos picos referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. É possível ver ainda na Figura 35, a presença de um pico a ~571 nm, atribuído a presença da transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ do Dy^{3+} [LIEPINA *et al.*, 2018; DELGADO *et al.*, 2019]. Este pico é evidenciado para amostra SABED1_01_01, no entanto, mesmo com pouca intensidade, é possível observar sua presença nas demais amostras.

Na Figura 36 são apresentados os espectros de excitação no intervalo de 200 a 450 nm das cerâmicas SABED normalizadas pela intensidade do pico em 365 nm. É possível observar que existem pelo menos quatro bandas centradas em aproximadamente 271 nm, 324 nm, 365 nm e 414 nm. Claramente, é notório que existem dependências no comportamento dos espectros com a concentração dos dopantes. A primeira observação está relacionada com a inversão da intensidade relativa entre os picos de 365 nm para 324 nm, para a amostra SABED8_01_01. Note que há um favorecimento do pico em 324 nm para amostras com menor concentração de Eu e Dy, 0,1 mol% especificamente. A segunda observação é a mudança relacionada a banda em 271 nm, que de maneira geral, é mais intensa nas amostras com menor concentração dos lantanídeos. Por outro lado, a banda em 414 nm apresenta-se mais exacerbada para as amostras com 1mol% e 0,5mol% de Eu e Dy respectivamente, e redução na concentração do B.

Nessa região entre 370 e 450 nm, observa-se maior absorção que é diretamente proporcional a concentração de Eu e Dy e inversamente proporcional a concentração de boro. Esse aumento da absorção na região do visível permitem aplicações nas quais a luz UV não possa ser utilizada, como por exemplo em ambientes com movimentação de pessoas. Uma das justificativas para tal comportamento dos espectros está relacionado a alta sensibilidade do estado 5d do Eu^{2+} às suscetíveis mudanças do campo cristalino, que

pode levar à divisão dos níveis principais em subníveis, dependendo da força de interação [NAZAROV *et al.*, 2017].

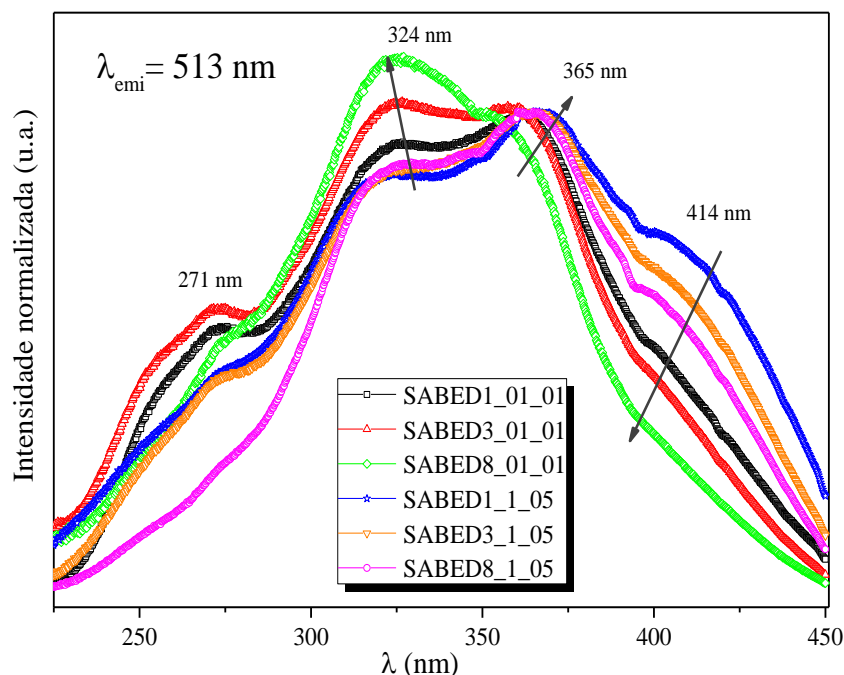


Figura 36 - Espectro de excitação do SABED medidos à temperatura ambiente monitorado em 513 nm.

4.2.2. Dependência do espectro PL do SABED com a temperatura

Como discutido anteriormente (Seção 2.4), a estrutura monoclinica do SrAl_2O_4 apresenta dois sítios cristalográficos de estrôncio não equivalentes e, devido à similaridade dos raios iônicos do Eu^{2+} (1,17 Å), Eu^{3+} (0,947 Å) e Dy^{3+} (0,912 Å) com o raio iônico do Sr^{2+} (1,18 Å), é esperado que esses íons ocupem ambos os sítios. Dessa forma, para se obter essa informação, fez-se o estudo da emissão PL do SABED a baixas temperaturas, até de 13 K. A Figura 37 apresenta os espectros de emissão com excitação em 365 nm para amostras SABED1_1_05, SABED3_1_05, SABED8_1_05 e SABED3_01_01, (Figura 37 a, b, c e d, respectivamente) medidos em diferentes temperaturas. É possível observar que em todas as amostras, existem a presença de duas bandas centradas em aproximadamente 444 nm e 523 nm a 13K.

De acordo com Nazarov *et al.*, (2012 e 2017), essas duas bandas se devem à presença do Eu^{2+} ocupando os dois sítios não equivalentes do Sr na matriz SrAl_2O_4 , sendo a banda localizada em 444 nm denominada aqui de $\text{Eu}_{\text{Sítio I do Sr}}$ e a banda localizada em 523 nm de $\text{Eu}_{\text{Sítio II do Sr}}$. Ou autores afirmam ainda que o sistema de vibração de acoplamento, a interação entre os íons Eu^{2+} localizados em dois locais diferentes vizinhos

na rede SrAl_2O_4 e o fato do Eu^{2+} nas posições $\text{Eu}_{\text{Sítio I do Sr}}$ e $\text{Eu}_{\text{Sítio II do Sr}}$ compartilharem as ligações com oxigênio, são interações bastante suscetíveis a variação da temperatura e consequentemente influencia na transferência de excitação, justificando assim a fato da emissão no azul (444 nm) ser observada apenas em baixas temperaturas [NAZAROV *et al.*, 2012]. Adicionalmente, é observado o deslocamento do comprimento de onda de máxima emissão das bandas com a elevação da temperatura, passando de 523 nm a 13K para 513 nm a 300K. Experimentalmente, essa diferença se dá pelo fato das transições não-radiativas e radiativas estarem presentes em altas temperaturas, enquanto que em baixas temperaturas as transições não-radiativas são insignificantes. Segundo Nazarov *et al.* (2012) esse efeito é denominado de *quenching* térmico, sendo totalmente esperado para análises em baixas temperaturas [UEDA *et al.*, 2015; NAZAROV *et al.*, 2012; NAZAROV *et al.*, 2017]. Estudos teóricos levam em consideração parâmetros como a energia do fóton e o deslocamento de Stokes, para representar essa interação vibracional do elétron com a vizinhança, visando justificar tal efeito na intensidade dos espectros [NAZAROV *et al.*, 2012].

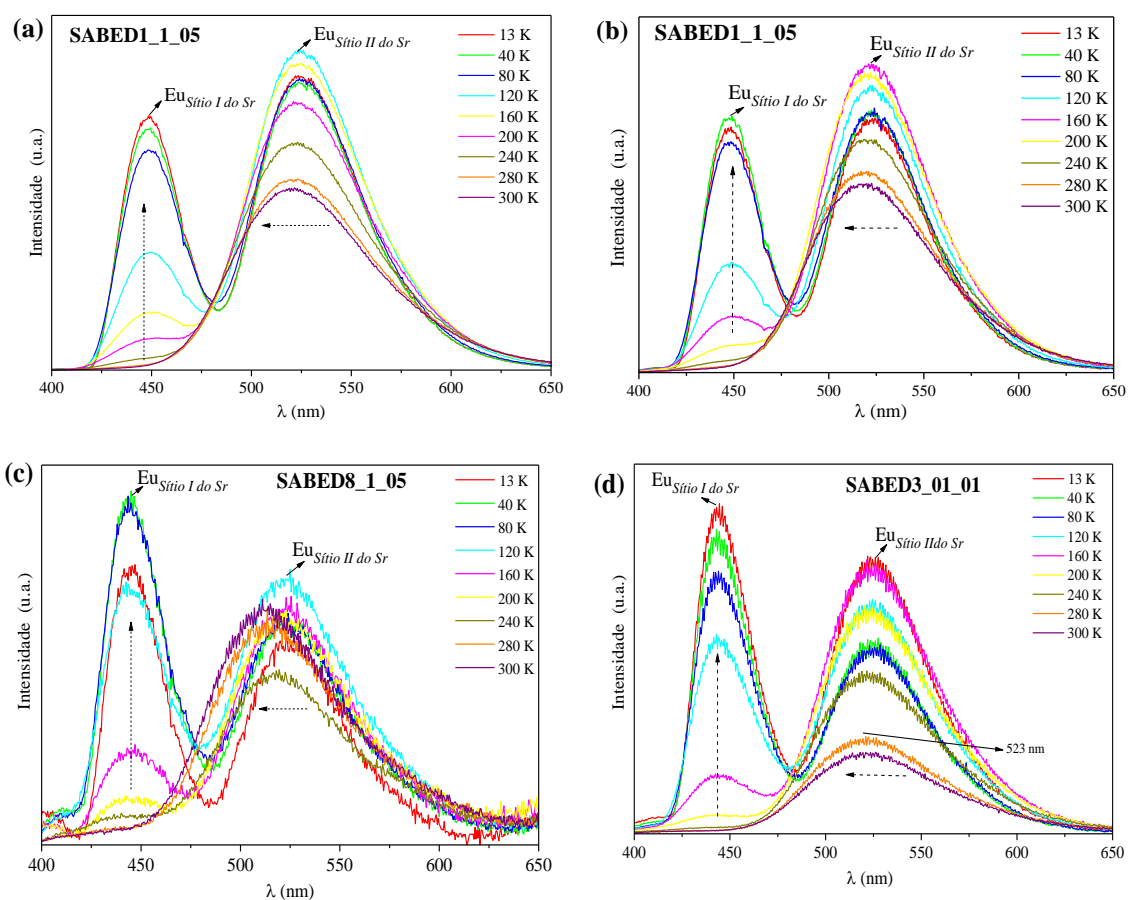


Figura 37 -Especros de emissão em diferentes temperaturas excitados em 365 nm para amostras (a) SABED1_1_05, (b) SABED3_1_05, (c) SABED8_1_05, (d) SABED3_01_01.

Comparando a área sob a curva entre as duas bandas nos espectros de emissão $Eu_{\text{Sítio I do Sr}} / Eu_{\text{Sítio II do Sr}}$, Figura 38, é possível ver que todas as amostras apresentam o mesmo comportamento, exibindo um leve aumento desta razão até 40 K, seguido por uma redução até a total extinção da banda referente ao $Eu_{\text{Sítio I do Sr}}$ à temperatura ambiente. Além disso, observe também que há um aumento da intensidade da banda $Eu_{\text{Sítio I do Sr}}$ com o aumento da concentração de B, ou seja, existe um favorecimento na ocupação dos íons de Eu^{2+} no sítio I, $Eu_{\text{Sítio I do Sr}}$, com o aumento da concentração do boro. É possível ver ainda que a variação da concentração de Eu e Dy para 0,1 mol% também favoreceu para o aumento na intensidade da banda $Eu_{\text{Sítio I do Sr}}$ (curva em rosa na Figura 38). Como visto, a banda referente ao $Eu_{\text{Sítio I do Sr}}$ é cessada à temperatura ambiente, e considerando a hipótese de que sua emissão é devido à presença do Eu^{2+} neste sítio, é esperado que com o aumento da concentração de B, de acordo com os espectros apresentados na Figura 37, haja uma redução da intensidade luminosa visível a olho nu à temperatura ambiente, já que os íons de Eu^{2+} que abitam esse sítio ($Eu_{\text{Sítio I do Sr}}$), não contribuem para a luminescência persistente observada a temperatura ambiente. Analisando as curvas, constatou-se que esse efeito é diretamente proporcional a concentração do boro na matriz. Dessa forma, a amostra SABED8_1_05 é a que apresenta pior intensidade luminescente visível a olho nu quando comparada a amostra SABED1_05_05 (ver Figura 28), comportamento esse que valida a hipótese de que o favorecimento do $Eu_{\text{Sítio I do Sr}}$ prejudica a intensidade luminescente visível a olho. Na seção 4.2.3 será observado a relação que esse efeito pode trazer para o tempo de decaimento das amostras.

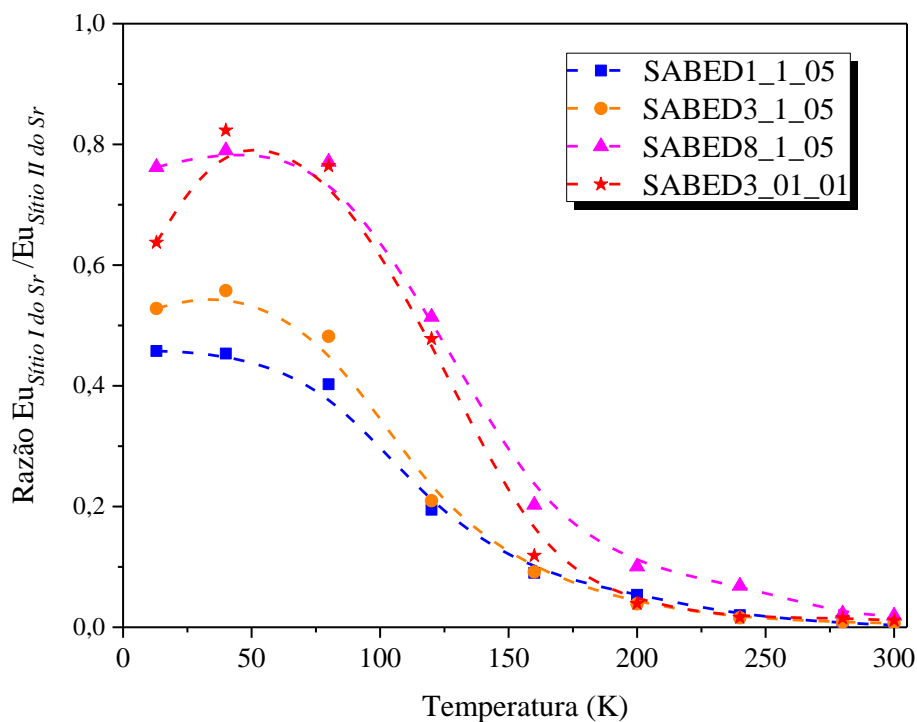


Figura 38 - Razão entre as áreas sob as curvas referentes as bandas do $Eu_{\text{Sítio I do Sr}}$ e $Eu_{\text{Sítio II do Sr}}$ do espectro de emissão monitorado em 365 nm em função da temperatura. As linhas são apenas guia para os olhos.

Na Figura 39 são apresentados os espectros de excitação, com emissão monitorada em 513 nm, em função da temperatura para as amostras SABED1_1_05, SABED3_1_05, SABED8_1_05 e SABED3_01_01. Os espectros em baixas temperaturas são semelhantes aos espectros em temperatura ambiente exibido na Figura 36. É possível observada a presença de pelo menos 4 picos principais localizados em 275 nm, 312 nm, 362 nm e 414 nm à temperatura de 13K. Além disso, pode ser visto o desdobramento do pico localizado em 275 nm em outro pico estreito, localizado em aproximadamente 282 nm nas amostras SABED3_1_05 (Figura 39b), SABED8_1_05 (Figura 39c) e SABED3_01_01 (Figura 39d). Esse comportamento é melhor evidenciado para as temperaturas de 13 a 120K. Mais uma vez é possível observar uma redução da intensidade dos espectros com o aumento da temperatura em todas as amostras. Esta diminuição se deve ao aumento das vibrações térmicas da rede reduzindo, portanto, a probabilidade de ocorrer recombinações radiativas.

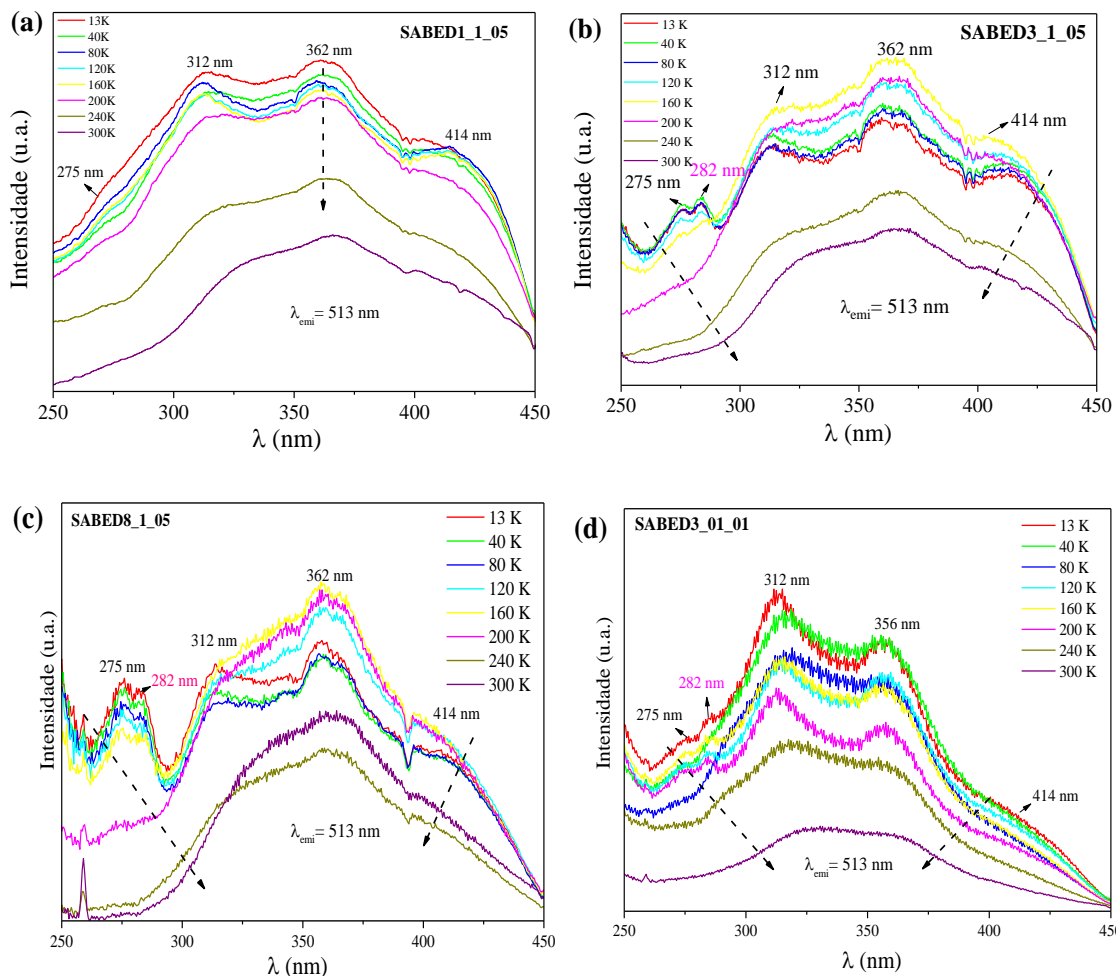


Figura 39 - Espectros de excitação em diferentes temperaturas excitados no comprimento de onda de 513 nm para as cerâmicas (a) SABED1_1_05, (b) SABED3_1_05, (c) SABED8_1_05 (d) SABED3_01_01.

A banda em 275 nm está localizada na região de absorção do Eu^{3+} e para analisar tal comportamento, foram monitorados os espectros de emissão sob a excitação em 275 nm, Figura 40. Nestes espectros é possível observar a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} e as duas bandas referentes à ocupação do Eu^{2+} nos sítios não equivalentes do Sr. Assim como os espectros com excitação em 365 nm apresentados na Figura 37, os espectros excitados em 275 nm também apresenta dependência das bandas referente ao *Eu Sítio I do Sr* e *Eu Sítio II do Sr* com a temperatura. Porém, observe que há um claro favorecimento da banda referente ao *Eu Sítio I do Sr* proporcional a concentração do boro, sendo melhor evidenciado com a redução da temperatura. Para uma melhor visualização desse comportamento, foi feita a razão entre a área sob a curva das bandas *Eu Sítio I do Sr* / *Eu Sítio II do Sr* em função da temperatura, Figura 41.

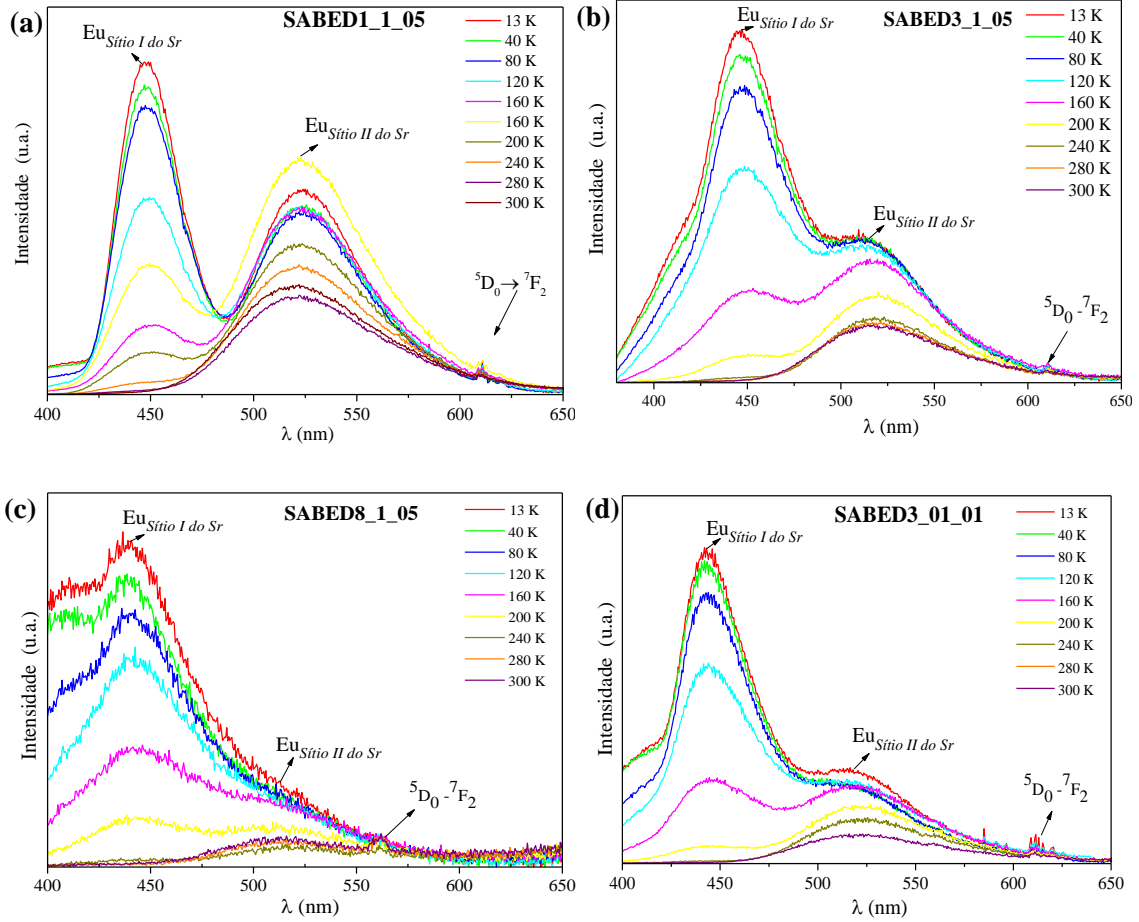


Figura 40 - Espectros de emissão em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm, destacando a emissão característica do Eu^{3+} , (a) SABED1_1_05, (b) SABED3_1_05, (c) SABED8_1_05 (d) SABED3_01_01.

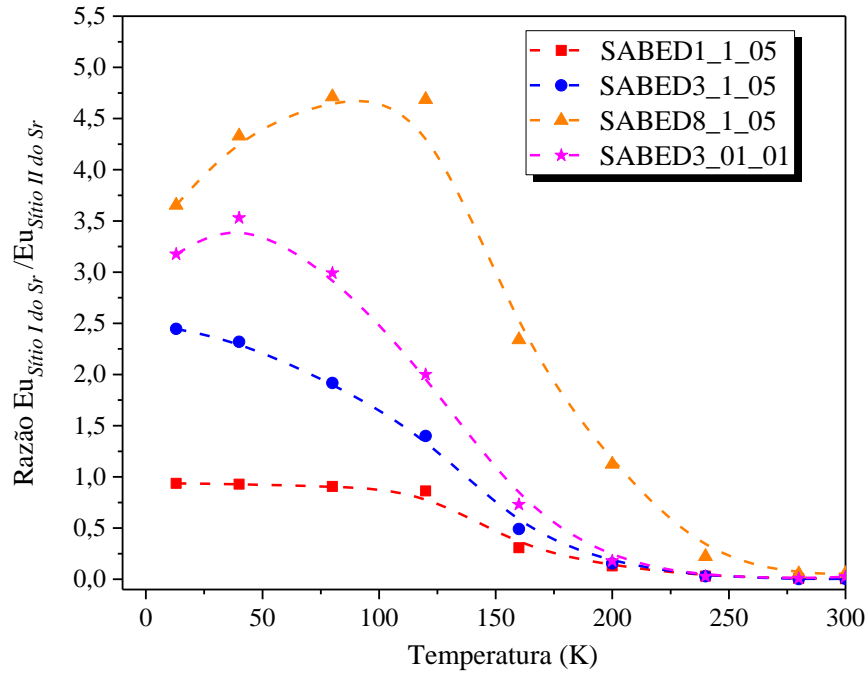


Figura 41 - Razão entre as áreas sob as curvas referentes às bandas e $\text{Eu}_{\text{Sítio I do Sr}}$ e $\text{Eu}_{\text{Sítio II do Sr}}$ do espectro de emissão monitorado sob excitação de 275 nm em função da temperatura. As linhas são apenas guia para os olhos.

É possível observar que o comportamento é semelhante à razão quando as amostras foram excitadas em 365 nm, Figura 37, mas não igual. Há um aumento considerável na razão $Eu_{\text{Sítio I do Sr}} / Eu_{\text{Sítio II do Sr}}$, principalmente para amostra SABED8_1_05, sugerindo que houve o favorecimento para tal comportamento quando excitado em 275 nm. Além disso, é observado um deslocamento do máximo da razão para temperaturas maiores, enfatizado para amostra SABED8_1_05 (curva em laranja Figura 41). Certamente existe uma competição entre os níveis populados e consequentemente nos centros de recombinação responsáveis pelas emissões $Eu_{\text{Sítio I do Sr}}$ e $Eu_{\text{Sítio II do Sr}}$. Tais resultados exibidos ajudam a compreender os processos ópticos envolvidos, como o favorecimento da ocupação do lantanídeo em determinado sítio possa interferir significativamente nas propriedades luminescentes do $SrAl_2O_4$. Para um melhor entendimento destes processos serão necessários estudos de termoluminescência em baixa temperatura, o qual permitirá verificar a distribuição de níveis de energia em função da temperatura. A análise por termoluminescência não pode ser realizada durante a execução deste trabalho e será objeto de estudos futuros.

4.2.3. Tempo de decaimento luminescente para o SABED

O tempo de decaimento luminescente é uma importante característica para a luminescência persistente. A Figura 42 traz as curvas de tempo de decaimento luminescente (τ) para as cerâmicas SABED sinterizadas a laser. Para esta análise, as amostras foram excitadas em 365 nm (máxima excitação) por 5 minutos até atingir a saturação. A linha contínua abaixo das curvas representa a linha de base que corresponde ao sinal elétrico do sistema sem nenhuma emissão de luz.

Como pode ser observado, existe uma dependência no tempo de decaimento das amostras com as concentrações dos dopantes. Considerando as amostras com a mesma concentração de Eu e Dy e variação da concentração de B, é observado uma redução do tempo de decaimento com o aumento da concentração de B, sendo a amostra SABED8_01_01 a que apresenta decaimento mais rápido. Trabalhos reportados na literatura relatam que o boro pode melhorar a intensidade luminescente visível a olho nu dos aluminatos, porém, o aumento de sua concentração, pode acarretar na diminuição do tempo de decaimento [NIITYKOSKI *et al.*, 2004; NAG e KUTTY, 2003]. Este relato é fortalecido neste trabalho.

Comparando as amostras com a mesma concentração de B e diferentes concentrações de Eu e Dy, é possível observar que há uma redução do tempo de decaimento com o aumento concentração dos dopantes, sendo a amostra SABED1_01_01 a que apresenta o maior tempo de emissão. É observado que, mesmo após 17 mim, a amostra continua emitindo com uma intensidade apreciável. Em teste no laboratório foi verificado que esta amostra apresenta emissão visível a olho nu por até 30 minutos (considerando o olho adaptado ao escuro). Quando se leva em consideração a concentração do Eu e Dy para 1mol% e 0,5 mol% comparado com a amostra SABED1_01_01, nota-se que houve um aumento de 10 vezes na concentração de Eu e 5 vezes na concentração de Dy, consequentemente, é observado uma redução superior a 10 vezes da intensidade luminescente a 17 minutos após cessada a excitação.

Segundo Ju *et al.* (2013), a diminuição do tempo de decaimento luminescente, com o aumento da concentração de dopantes, é motivada por efeitos de *quenching* relacionado tanto aos ativadores quanto às armadilhas. Diante das discussões realizadas na seção 4.2.2, ficou claro que o sitio de ocupação do Eu^{2+} nos sítios não equivalentes do Sr, pode trazer uma redução significativa no tempo de decaimento luminescente, assim como na intensidade luminescente visível a olho nu. Dessa forma, fazendo uma correlação direta entre o tempo de decaimento e a razão da área sob curva $\text{Eu}_{\text{Sítio I do Sr}}/\text{Eu}_{\text{Sítio II do Sr}}$ (Figura

38), foi observado uma dependência inversamente proporcional a razão $Eu_{\text{Sítio I do Sr}}/Eu_{\text{Sítio II do Sr}}$ com o tempo de decaimento, ou seja, quanto maior a intensidade proporcional da banda $Eu_{\text{Sítio I do Sr}}$ com relação a banda $Eu_{\text{Sítio II do Sr}}$, menor o tempo de decaimento luminescente. O favorecimento da ocupação do Eu^{2+} no sítio I do Sr diretamente proporcional a concentração de boro, contribui de forma negativa para a luminescência persistente, reduzindo o tempo de decaimento e a intensidade luminescente, como discutido na seção anterior.

Nas curvas apresentadas na Figura 42 tentou-se ajustar as curvas de τ baseando-se na equação 2 descrita na Seção 3.7.2, e considerando até 3 exponenciais, ou seja, admitido a possibilidade de 3 mecanismos estarem atuando simultaneamente. No entanto, nenhum êxito foi obtido. Esta verificação sugere que o mecanismo de decaimento luminescente para estas amostras não deve obedecer a um decaimento exponencial, ou seja, uma cinética de decaimento de primeira ordem.

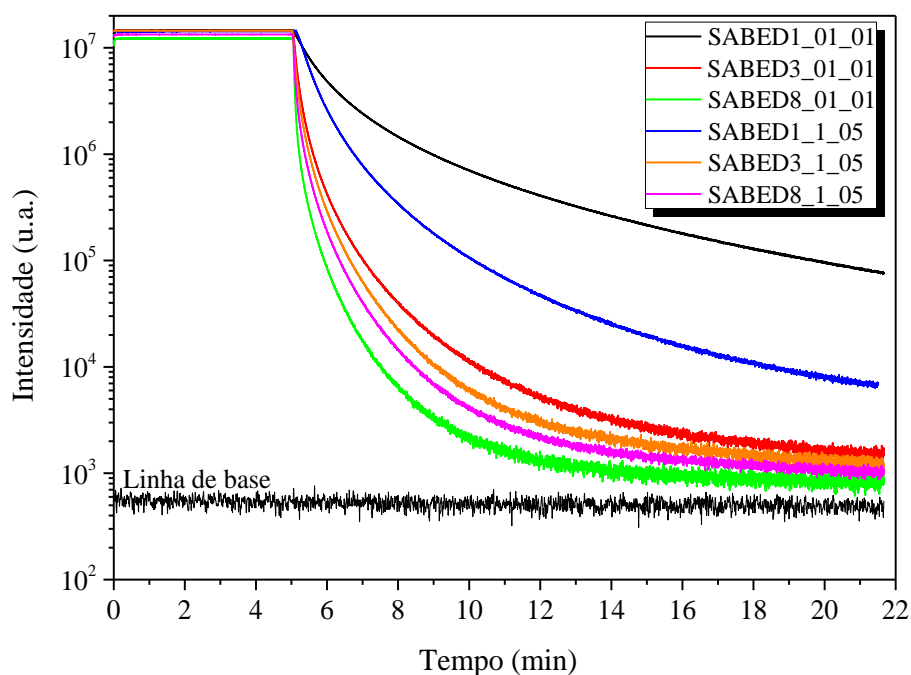


Figura 42 - Curvas de decaimento luminescente para as cerâmicas SABED sinterizadas a laser, com excitação em 365 nm por 5 minutos.

4.2.4. Transmitância difusa do SABED

Matérias com luminescência persistente já atraem a comunidade científica pelo alto grau de aplicações, entretanto, se esses materiais além da característica de luminescência persistente forem transparentes ou translúcidos, aumenta ainda mais a possibilidades de aplicações. Na Figura 43 são apresentadas curvas de transmitância difusa, medida à temperatura ambiente, para as amostras SABED sinterizadas a laser. É importante ressaltar que todas as cerâmicas foram polidas até a espessura de 0,5 mm. Dentre as amostras estudadas, nenhum padrão de variação da transmitância com a concentração dos dopantes foi observado, sendo a cerâmica SABED3_1_05 a que apresentou maior transmitância difusa (60%), e a cerâmica SABED3_01_01 a que apresenta menor transmitância (38%).

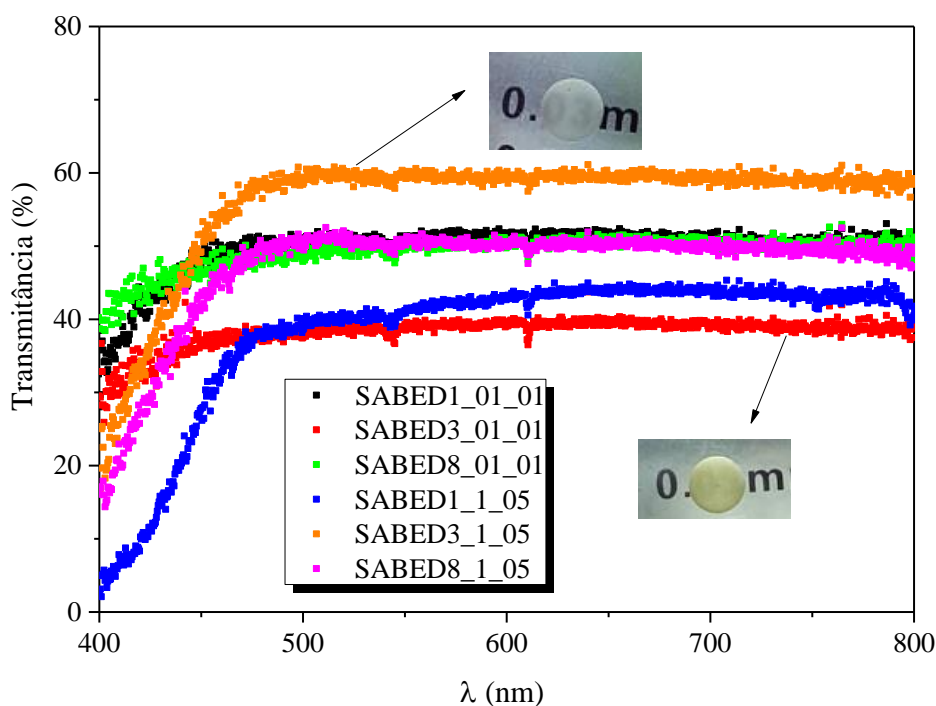


Figura 43 - Transmitância difusa das cerâmicas SABED sinterizadas a laser. Em destaque uma fotografia das cerâmicas com maior e menor transmitância.

Em detalhe na Figura 43 são apresentadas duas fotografias das cerâmicas com maior e menor transmitância difusa. Nota-se que é possível ler através da cerâmica SABED3_1_05. Esse resultado representa um importante avanço nas aplicações ópticas de cerâmicas com luminescência persistente. Além disso, é possível ver ainda que a elevação da concentração de Eu e Dy favoreceu para o aumento da absorção na região entre 400 e 500 nm. Comparando com os espectros de excitação medidos à temperatura

ambiente (Figura 36) pode-se observar que há um aumento da absorção das amostras exatamente no mesmo intervalo observado nas curvas de transmitância.

É importante ressaltar que não há relatos na literatura da produção de cerâmicas translucidas nas proporções estequiométricas estudadas, e quando comparada com a amostra SAED (sem a inserção do boro a matriz) apresentada por Sampaio et al (2015), verificou-se que as amostras SABED apresentam transmitância difusa superior. Outro aspecto importante que chama atenção é o fato da estrutura monoclinica do SrAl_2O_4 apesar de ser opticamente anisotrópico, foi obtida uma transmitância suficientemente alta.

4.2.5. Conclusões Parciais

De acordo com os resultados apresentados, constatou-se que foi possível reduzir o Eu^{3+} para Eu^{2+} através da técnica de sinterização a laser, uma vez que todas as amostras apresentam emissão característica da transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} . Foram observados padrões de variação nos espectros de excitação com a variação da concentração dos dopantes, enquanto que o espectro de emissão monitorados em 365 nm permaneceu praticamente inalterados. O aumento da absorção próximo a região do visível nos espectros de excitação, apresentou dependência inversamente proporcional à concentração do boro e diretamente proporcional à concentração dos dopantes Eu e Dy.

As análises fotoluminescentes a baixas temperaturas permitiram a visualização de duas bandas de emissão que foram associadas à ocupação do Eu^{2+} nos dois sítios não equivalentes do Sr na matriz SrAl_2O_4 . Baseando-se na razão do $\text{Eu}_{\text{Sítio I do Sr}}/\text{Eu}_{\text{Sítio II do Sr}}$ foi possível fazer uma associação direta entre o aumento relativo da banda $\text{Eu}_{\text{Sítio I do Sr}}$ com a redução não só do tempo de decaimento luminescente como também da intensidade luminescente visível a olho nu. Este resultado é inédito na literatura e acreditamos que poderá elucidar o mecanismo de emissão luminescente persistente do sistema SrAl_2O_4 . Finalmente, foram obtidas cerâmicas com transparência de até 60 % mesmo em uma matriz apresentando estrutura monoclinica.

4.3. Caracterização óptica do SAGED

Nesta seção será feita uma comparação entre a amostra SABED3_1_05 e a amostra SAGED3_1_05, ou seja, uma amostra com B e outra com Ge. Da mesma forma que o B, o Ge também é um formador vítreo e pode atuar como fluxo de massa no material em que foi inserido. Na Seção 4.1 foram apresentadas as condições de sinterização empregadas nas amostras SAGED e SABED. Vale ressaltar que para o objetivo de comparação, foi empregada a mesma condição de sinterização em ambas as amostras.

Na Figura 44 são apresentados os espectros de emissão monitorados em 280 nm e 365 nm, Figura 44a, juntamente com os espectros de excitação monitorados em 513 nm, Figura 44b, das cerâmicas de SABED e SAGED. Como pode ser observado, não houve nenhuma alteração apreciável nos espectros de emissão, ou seja, são observadas a emissão característica da transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$, do Eu^{2+} , e apenas a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ característica do Eu^{3+} (curvas deslocadas verticalmente), indicando que o Eu^{3+} ocupa sítios de baixa simetria em ambas as amostras. Já no espectro de excitação (Figura 44b), foi observado um estreitamento da banda com redução da absorção na região do UV para a amostra SAGED, e uma redução significativa na intensidade do pico em 324 nm. De alguma maneira, os defeitos criados devido a inserção do Ge a matriz contribuem para tal comportamento. Como mencionado anteriormente, esse comportamento dos espectros de excitação pode estar relacionado a alta sensibilidade do estado $4f^65d^1$ do Eu^{2+} às suscetíveis mudanças do campo cristalino, que pode levar à divisão dos níveis principais em subníveis, dependendo da força de interação.

Na Figura 45a e b são apresentados, os espectros de excitação do SAGED3_1_05 e SABED3_1_05, respectivamente, em função da temperatura. Novamente foi observada uma redução da intensidade com o aumento da temperatura, cuja discussão foi realizada na Seção 4.2.2. É possível ver ainda que a intensidade da banda em 324 nm não apresentou alterações significativas para a amostra SAGED3_1_05, diferente da amostra SABED3_1_05 que apresenta forte dependência na intensidade dessa banda com a temperatura. Além disso, é possível notar que a banda localizada em 275 nm exibe baixa intensidade em sua emissão independente da temperatura, além de não apresentar o desdobramento do segundo pico identificado em 282 nm, visualizado para a amostra SABED3_1_05. Considerando a discussão realizada na Seção 4.2.2, foi monitorado o espectro de emissão sob excitação em 275 nm (Figura 46a) e 365 nm (Figura 46b). Assim como nas amostras SABED, são observadas as duas bandas referentes à ocupação do Eu^{2+}

nos sítios não equivalentes do Sr. Além disso, somente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} é observada para amostra SAGED3_1_05, além da predominância do sinal da banda referente ao *EuSítio I do Sr* para o espectro com excitação em 275 nm, Figura 46b.

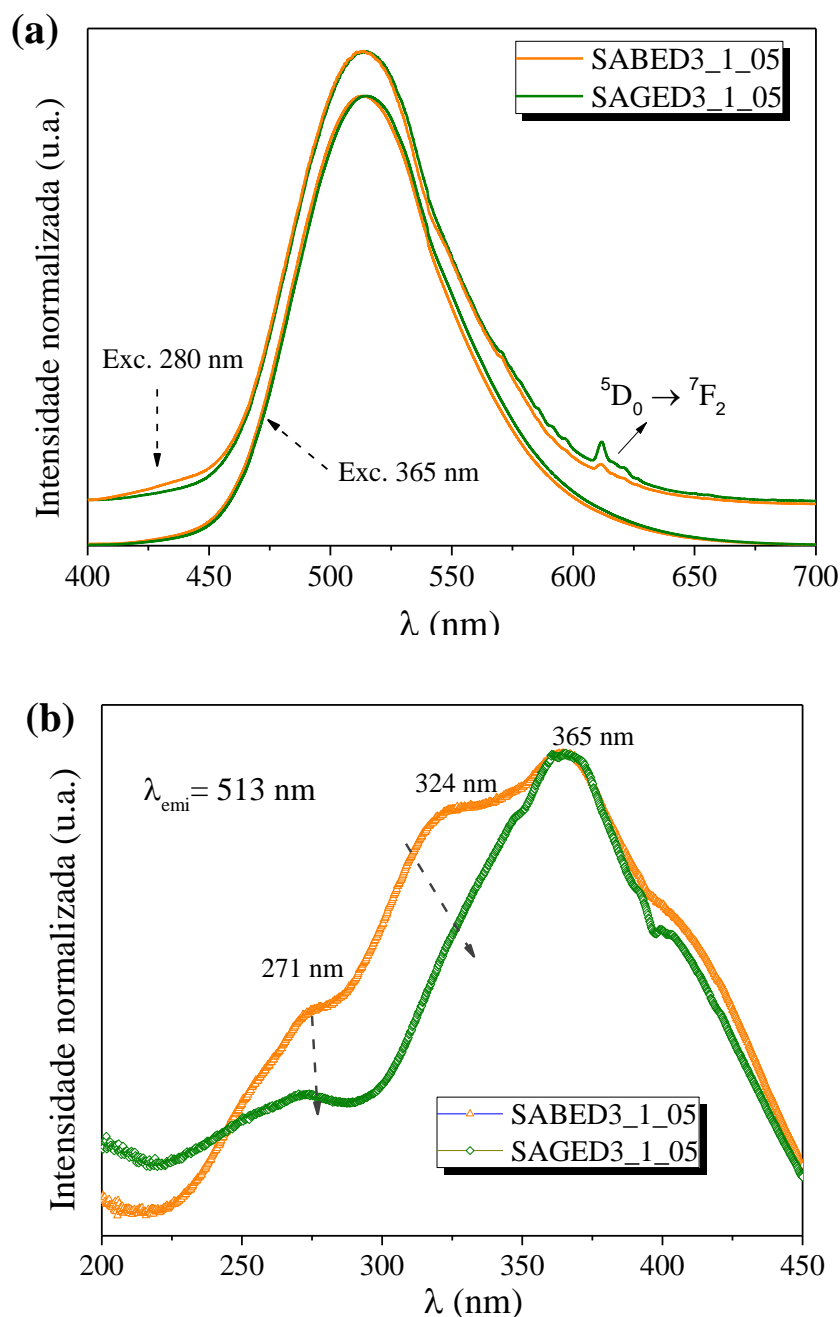


Figura 44 - Espectro de emissão e excitação medidos à temperatura ambiente das cerâmicas SABED3_1_05 e SAGED3_1_05 sinterizadas a laser. **(a)** Espectro de emissão monitorados em 365 nm e em 275 nm. Para uma melhor visualização as curvas foram normalizadas e deslocadas verticalmente; **(b)** Espectro de excitação monitorado em 513 nm.

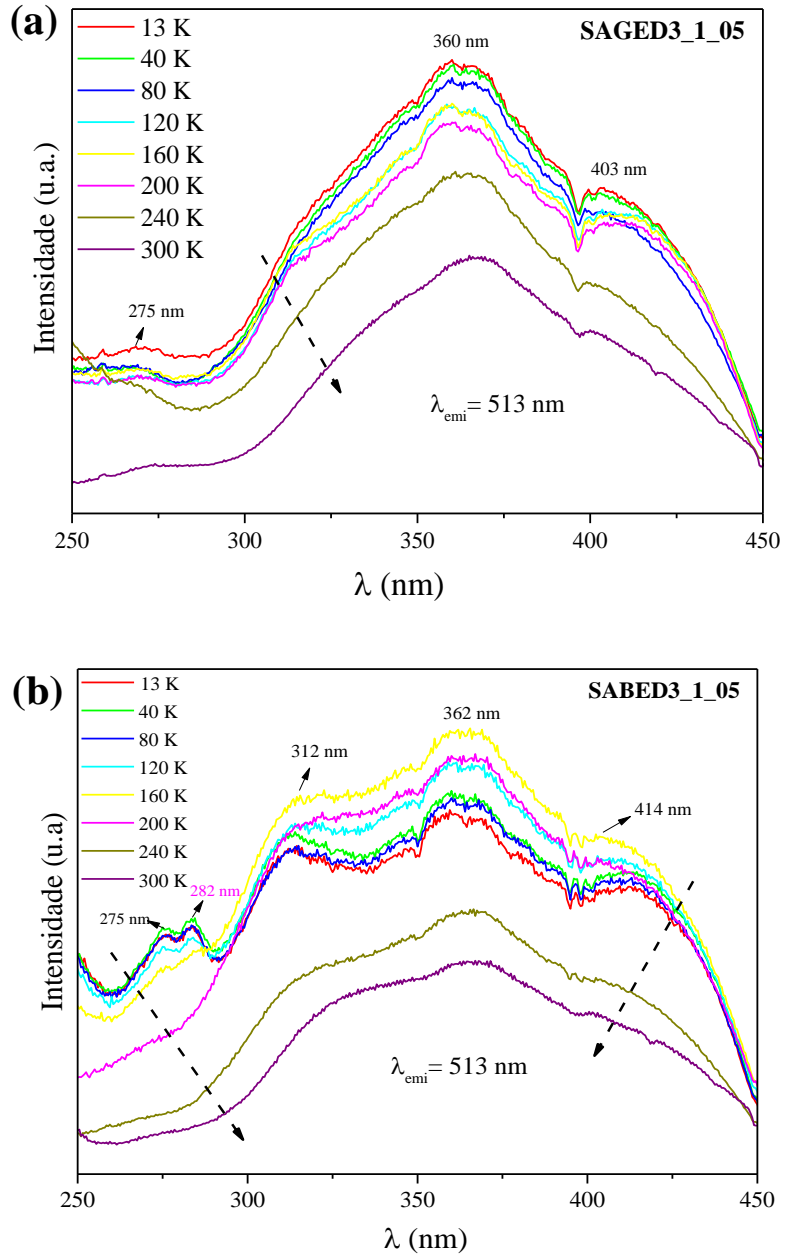


Figura 45 - Espectros de excitação em diferentes temperaturas excitados no comprimento de onda de máxima emissão para as cerâmicas sinterizadas a laser **(a)** SAGED3_1_05 e **(b)** SABED3_1_05.

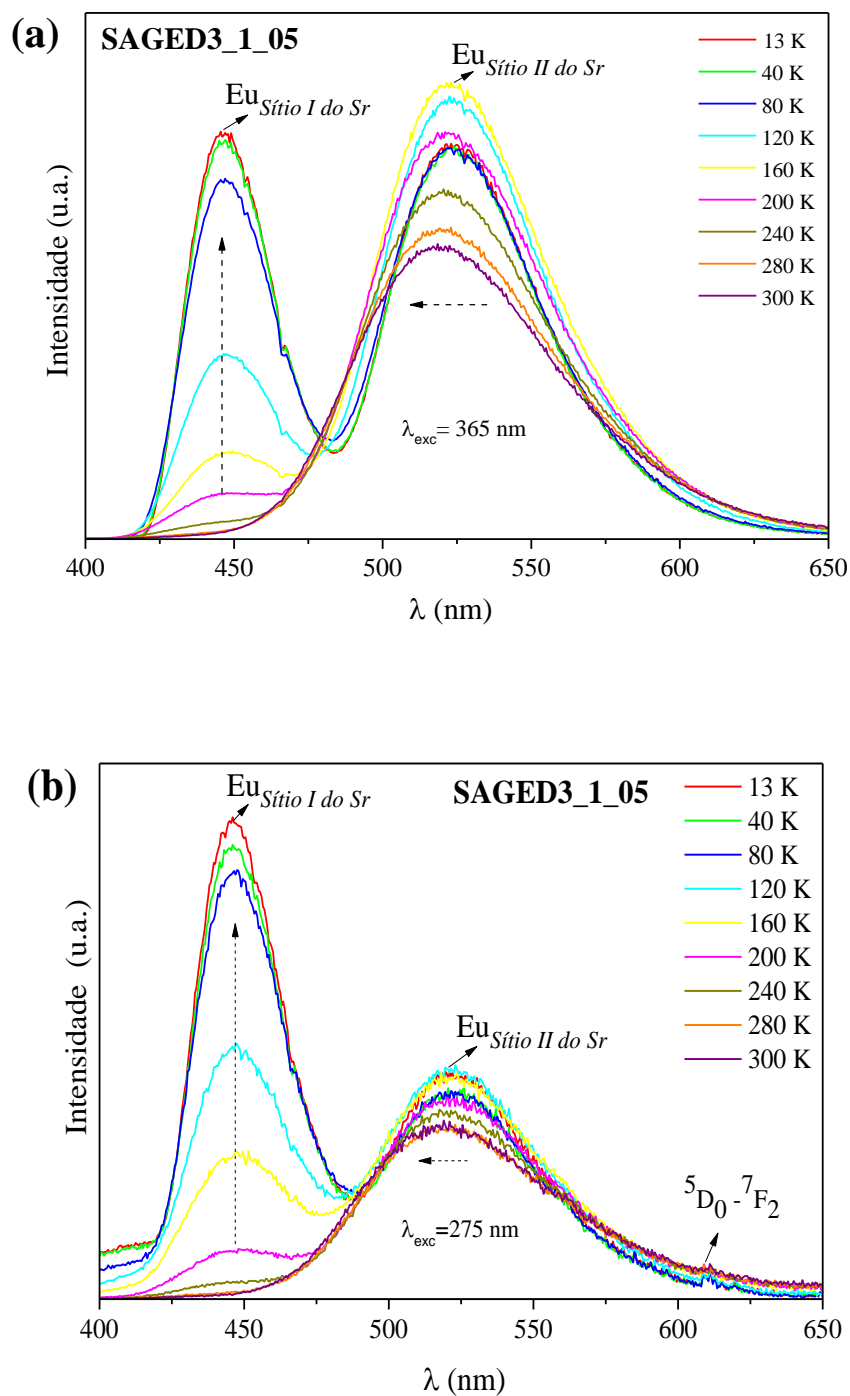


Figura 46 - Espectros de excitação em diferentes temperaturas para amostra SAGED3_1_05 (a) excitados no comprimento de onda de 365 nm e (b) excitado em 275 nm.

Na Figura 47 é apresentada a razão entre as áreas sob a curva das bandas $Eu_{S\acute{t}io\ I\ do\ Sr} / Eu_{S\acute{t}io\ II\ do\ Sr}$ em função da temperatura para o SAGED3_1_05 e SABED3_1_05. É possível observar o mesmo comportamento discutido na seção anterior, ou seja, uma redução da razão (banda referente ao $Eu_{S\acute{t}io\ I\ do\ Sr}$) com o aumento

da temperatura. Adicionalmente, pode ser visto que quando excitado em 365 nm, há uma pequena diferença entre as razões para as duas amostras. No entanto, ao excitar em 275 nm, essa diferença torna-se bastante considerável, sendo a amostra SABED3_1_05 a que apresenta uma maior razão quando comparada a amostra SAGED3_1_05. Considerando a mesma hipótese proposta na seção anterior, de que a predominância da banda referente ao $Eu_{Sítio I do Sr}$ possa interferir não só na intensidade luminescente visível a olho nu, como também no tempo de decaimento luminescente, é esperado que a amostra com Ge apresente tempo de decaimento e intensidade luminescente superior a amostra com B. Para confirmação dessa hipótese foram realizadas as medidas de tempo de decaimento para ambas as amostras, apresentadas na Figura 48, juntamente com as fotos das duas amostras 10s após cessada a irradiação. Como pode ser observado, o comportamento é exatamente o previsto, a cerâmica com Ge apresenta decaimento luminescente cerca de 22 vezes maior do que a amostra SABED3_1_05. Dessa forma, pode concluir que Ge interfere de forma positiva na matriz, aumentando o tempo de decaimento luminescente.

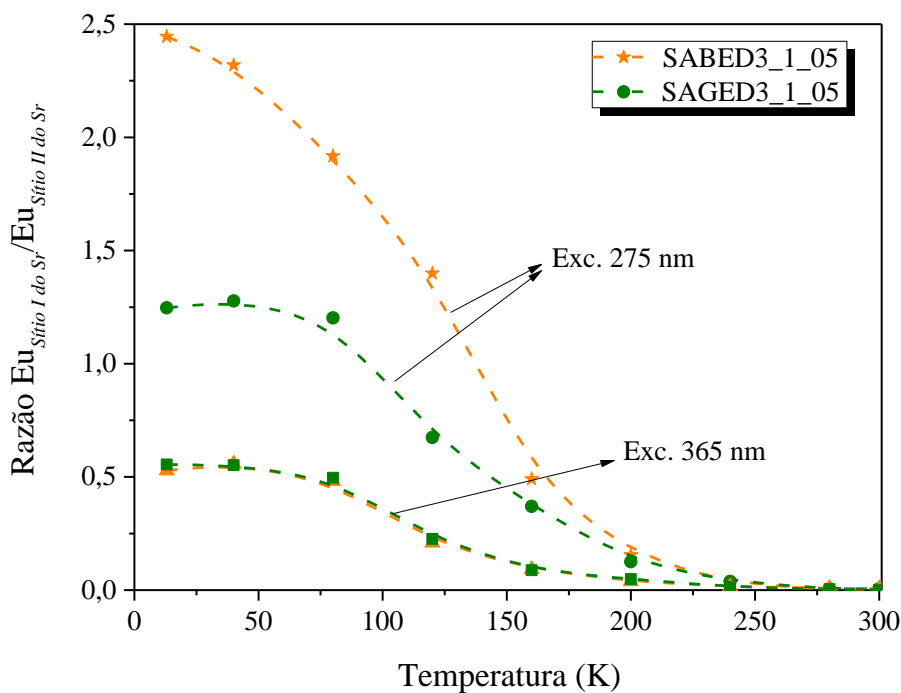


Figura 47 - Razão entre as áreas sob as curvas dos espectros de emissão exibidos na Fig. referentes às bandas do $Eu_{Sítio I do Sr}$ e $Eu_{Sítio II do Sr}$ em função da temperatura. As linhas são apenas guia para os olhos.

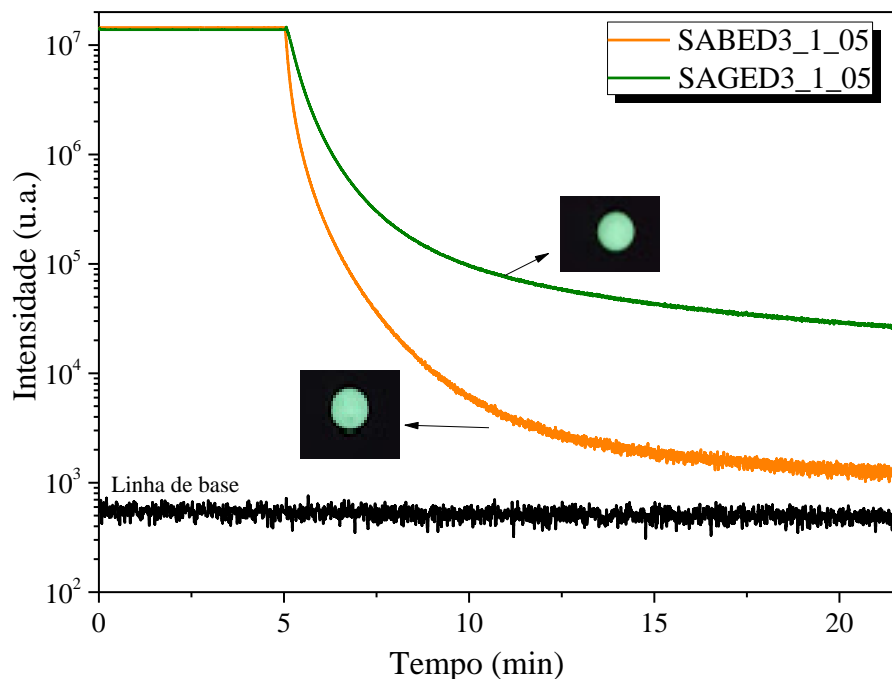


Figura 48 - Curvas de decaimento luminescente para as cerâmicas de SABED3_1_05 e SAGED3_1_05 sinterizadas a laser, sob excitação d 365 nm por 5 minutos. Foto das cerâmicas 10s após cessada a irradiação.

Finalmente, foi também realizada a comparação entre as transmitâncias difusas das duas amostras (Figura 49). É possível observar que a cerâmica com B apresenta uma transmitância superior a cerâmica com Ge, com uma diferença de aproximadamente 20% de transmissão. Portanto, apesar do boro proporcionar uma melhor transparência, o tempo de decaimento é melhor no SAGED3_1_05, comparando amostras com a mesma proporção de B e Ge. Esta conclusão nos leva então a sugerir a necessidade de realizar um estudo sistemático variando a concentração de Ge na matriz do SrAl_2O_4 .

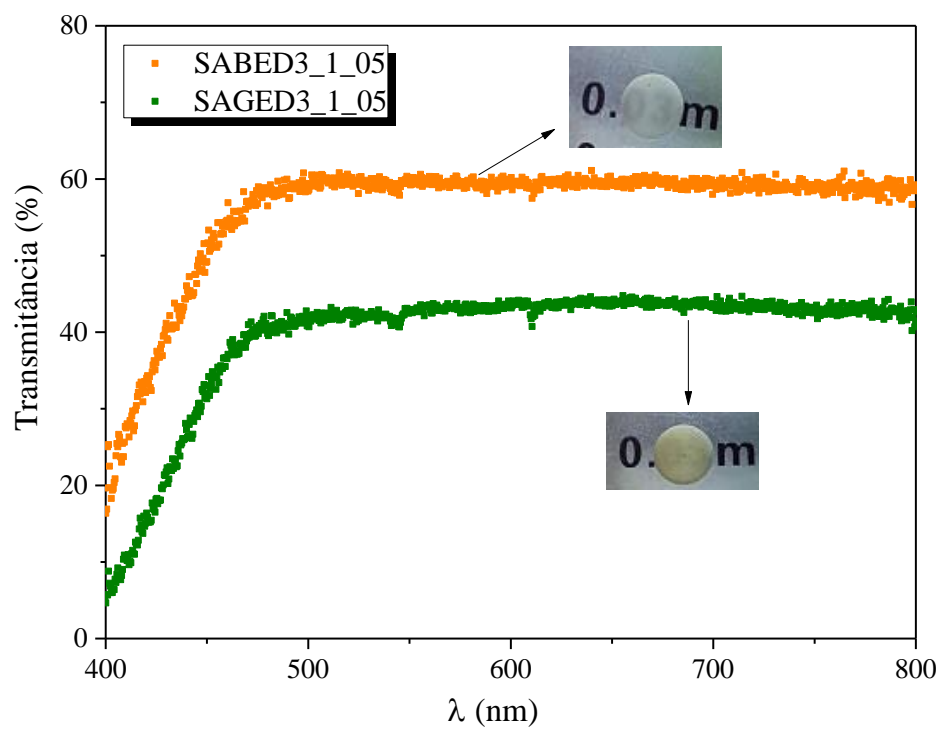


Figura 49 - Transmittância difusa para as cerâmicas SABED3_1_05 e SAGED3_1_05 sinterizadas a laser. Em destaque é mostrada a mudança de coloração de acordo com o dopante utilizado.

4.4. Proposta para o mecanismo de luminescência persistente do SABED

Foi observado nas seções anteriores que a variação da concentração de boro na matriz do SrAl_2O_4 interfere diretamente no tempo de decaimento luminescentes das amostras quando medidas a temperatura ambiente. Adicionalmente, por meio dos resultados de fotoluminescência em baixas temperaturas, foi observado a presença de duas bandas de emissão, uma na região do azul (*sítio I do Sr*), observada apenas em baixas temperaturas, e a outra na região do verde (*sítio II do Sr*), observada em toda a faixa de temperatura estudada. Essas bandas têm sido reportadas na literatura, e são atribuídas à ocupação do Eu^{2+} nos dois sítios não equivalentes do Sr^{2+} [NAZAROV *et al.*, 2017 e BOTTERMAN *et al.*, 2014; LIEPINA *et al.*, 2017]. Nazarov *et al.*, 2017 e Botterman *et al.*, 2014 consideraram a banda de emissão no azul (~ 440 nm) oriunda de um subnível de mais alta energia do estado $5d$, quando comparado aos demais, pois assim justificaria o fato dessa banda ser evidenciada apenas em baixas temperaturas, já que nessa condição de temperatura, há ausência de vibrações da rede de alta energia.

De acordo com os resultados discutidos na seção anterior, foi observado que a preferência na ocupação do íon Eu^{2+} em um determinado sítio da matriz SrAl_2O_4 , interfere, não só no tempo de decaimento luminescente, como também na intensidade luminescente visível a olho nu. Outro aspecto importante, ainda não reportado na literatura, é que essa distribuição de ocupação do Eu^{2+} nos sítios do Sr, apresenta uma dependência com a concentração do boro na matriz. Dessa forma, diante dos modelos reportados na literatura, ilustrados na Seção 2.2, e considerando os resultados obtidos no presente trabalho, foi proposto um mecanismo qualitativo da luminescência persistente para o SABED, Figura 50.

Assim como os modelos de Clabau *et al.* 2005 e Brito *et al.* 2012 apresentados na Seção 2.2, considerou-se que os orbitais do Eu^{2+} estão no gap da matriz hospedeira, sendo o primeiro estado excitado, $4f^65d^1$, localizado muito próximo à banda de condução, facilitando assim que os elétrons possam transitar pela BC livremente até serem capturados por armadilhas. Também é considerado a possibilidade do elétron ser rearmadilhado em qualquer etapa do processo, prolongando assim o tempo de emissão luminescente. O elétron ao retornar ao nível $4f^65d^1$, que por sua vez é localizado entre os dois sítios não equivalentes do Sr^{2+} , nomeados aqui de *EuSítio I do Sr* (primeiro sítio do Sr) e *EuSítio II do Sr* (segundo sítio do Sr), pode gerar duas emissões ao decair para o estado $4f^7$. Essas emissões, dependem fortemente da localização dos subníveis do estado $4f^65d^1$ nos sítios do Sr. Se esses subníveis encontram-se no sítio I, há o favorecimento da emissão

no azul, já se os subníveis forem localizados no sítio II, a emissão no verde é favorecida. No entanto, as análises de PL em baixas temperaturas mostraram que o aumento da concentração de boro pode favorecer a emissão da banda em 440 nm (região do azul). O favorecimento do nível $4f^65d^1$ no sítio I do Sr mostrou uma relação inversamente proporcional com o tempo de decaimento luminescente e com a intensidade visível a olho nu das amostras, ou seja, as amostras que apresentaram maior intensidade luminescente na região do azul (banda referente ao *Eu_{Sítio I do Sr}*) também apresentaram tempo de decaimento mais rápido.

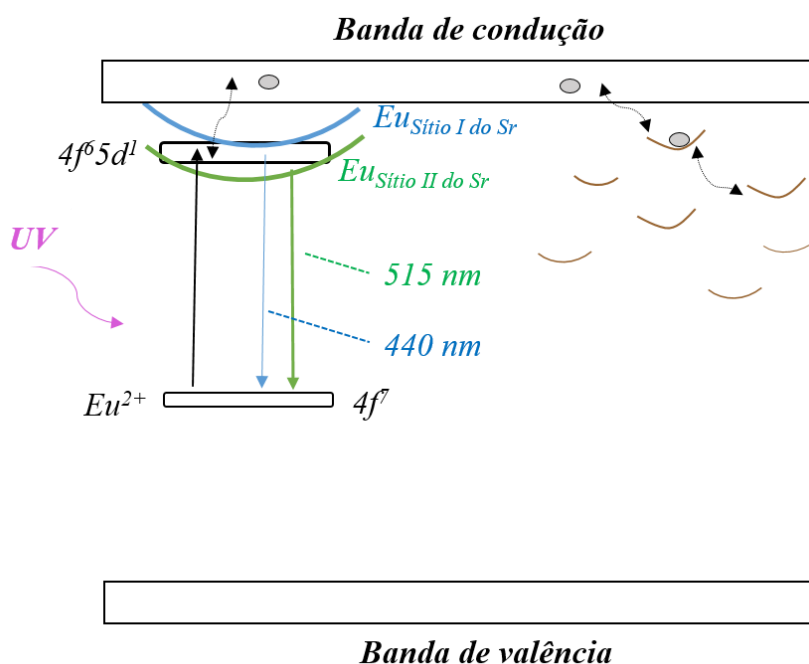


Figura 50 - Esquema ilustrativo para o mecanismo de luminescência persistente em baixas temperaturas.

Finalmente, tais resultados fortalecem a hipótese de que o aumento da concentração de Boro possa interferir no preenchimento desses subníveis, favorecendo a ocupação do sítio I do Sr, e consequentemente a emissão no azul. Apesar das observações levantadas até o momento, vale ressaltar que o modelo proposto é um modelo *semi-empírico*, e para a confirmação destas hipóteses será necessário o estudo de termoluminescência (TL) juntamente com o cálculo de separação do campo cristalino para o estado $5d$, considerando a presença do B, para que se consiga obter a localização, em termos de energia, de cada subnível desse estado.

4.5. Caracterização óptica para o $\text{CaBaAl}_2\text{O}_4$: Eu, Nd (CABEN)

4.5.1. Espectros de PL do CABEN

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados de PL do CABEN. Na Figura 51 são apresentados os espectros de emissão monitorados em 326 nm das amostras CABEN sinterizadas a laser. Para uma melhor visualização os espectros foram normalizados pelo ponto máximo da curva. É possível observar que todas as amostras, independente da concentração dos dopantes, apresentam uma banda larga centrada em 438 nm, resultante da transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} nesta matriz [ESCRIBANO, *et al.*, 2005; JANAKOVÁ *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2015; YUAN *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2018]. É importante ressaltar que todo o processo de sinterização das amostras CABEN também foi realizado em atmosfera aberta. Assim como no SrAl_2O_4 , o CaAl_2O_4 também satisfaz as condições discutida na Seção 2.5 para o favorecimento da redução do Eu^{3+} em Eu^{2+} em atmosfera aberta [PEI & SU, 1993; ZHANG *et al.*, 2015].

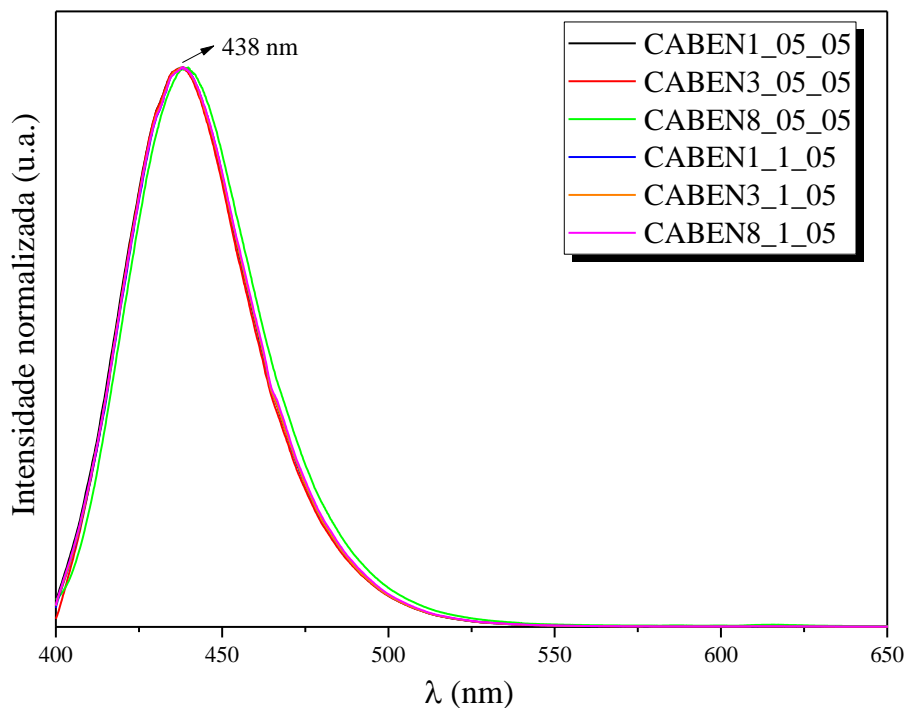


Figura 51 - Espectro de emissão a temperatura ambiente para as cerâmicas CABEN sinterizadas a laser monitorados no comprimento de onda de 326 nm.

Para avaliação da existência do Eu^{3+} no CABEN foram monitorados os espectros de emissão com excitação em 280 nm, Figura 52. É possível observar a presença das emissões estreitas características das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3$ e 4) do Eu^{3+} para

todas as amostras CABEN [COTTON, 2006], confirmando que nem todo o Eu foi reduzido na matriz. Como mencionado na Seção 2.2, esse resultado já havia sido reportado por *Clabau et al.*, (2005), em que afirmam que independente do processo de redução empregado, nunca será possível a total redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} .

Apesar da presença das transições ${}^7\text{F}_j$ do Eu^{3+} , é notória a superioridade do sinal de emissão do Eu^{2+} , uma vez que essa transição $4\text{f}^65\text{d}^1 \rightarrow 4\text{f}^7$ é permitida pela regra de seleção. É possível observar (Figura 52), que existe uma dependência da intensidade do sinal das transições do Eu^{3+} com a concentração dos dopantes, sendo a amostra CABEN8_05_05 a que apresenta maior intensidade, e a amostra CABEN1_05_05 a que apresenta menor intensidade. O aumento da intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é um indicio da ocupação do Eu^{3+} em sítios de baixa simetria. Como mencionado na discussão para SABED, quando o Eu^{3+} ocupa sítios de alta simetria, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ domina o espectro, já que a mesma é permitida por dipolo magnético e não sofre influência do ambiente químico.

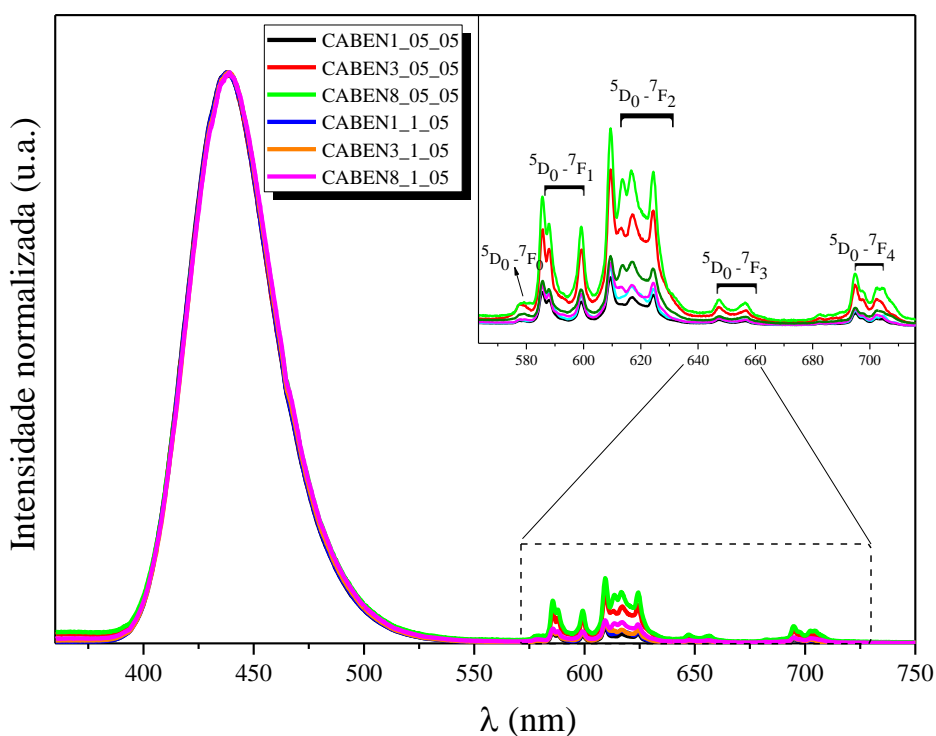


Figura 52 - Espectro de emissão a temperatura ambiente para todas as cerâmicas CABEN sinterizadas a laser monitorados em 280 nm. Em destaque as emissões característica do Eu^{3+} .

Diante das transições do Eu^{3+} exibidas em destaque na Figura 52, a transição ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$ localizada em aproximadamente 578 nm, evidente para as amostras CABEN3_05_05 e CABEN8_05_05 chama a atenção por ser uma transição que está

associada ao número de sítios opticamente ativo. Como discutido na seção anterior, o conhecimento dos espectros PL em baixas temperatura são essenciais para obter conhecimento a respeito dos sítios de ocupação do Eu, no entanto estas medidas não puderam ser realizadas e será objeto de estudo de futuras investigações.

Na Figura 53 são apresentados os espectros de excitação no intervalo de 200 a 400 nm das cerâmicas de CABEN. Os espectros são caracterizados por duas bandas centradas em aproximadamente 270 nm, 326 nm, e um pequeno ombro em 365 nm. Nestes espectros as curvas foram normalizadas pela intensidade do pico em 326 nm. De acordo com os trabalhos reportados na literatura, a banda em 270 nm é atribuída às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ do Eu^{3+} e a banda em 326 nm atribuída a transição $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} [WYBOURNE, 1965; AITASALO *et al.*, 2006; AITASALO *et al.*, 2004; JANA KOVÁ *et al.*, 2007; HÖLSÄ *et al.*, 2010].

Além disso, é observado um pequeno ombro identificado em aproximadamente 365 nm para todas as amostras (detalhe na Figura 53). O aumento dessa absorção entre 350 e 360 nm na região do visível, é inversamente proporcional a concentração do boro e diretamente proporcional a concentração de Eu. Até o presente momento não há relatos sobre a existência desse comportamento nos espectros de excitação para a matriz CaAl_2O_4 . Dessa forma, a inserção do boro a matriz contribuiu para tal efeito.

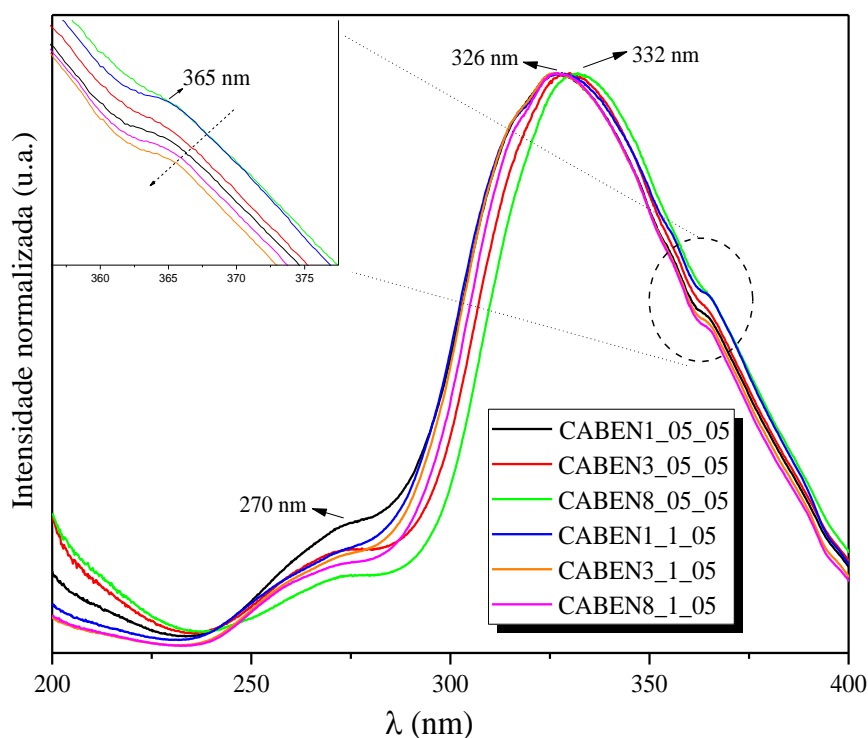


Figura 53 - Espectro de excitação a temperatura ambiente para todas as cerâmicas CABEN sinterizadas a laser com excitação no comprimento de onda de máxima emissão 440 nm.

4.5.2. Tempo de decaimento luminescente do CABEN

Na Figura 54 são apresentadas as curvas de τ das cerâmicas CABEN sinterizadas a laser, com excitação no comprimento de onda de máxima excitação (326 nm), com por 5 minutos. As linhas tracejadas são ajustes exponenciais de acordo com a equação 2 apresentada na Seção 3.7.2. A linha base, que corresponde ao sinal elétrico do sistema sem nenhuma emissão de luz, é da ordem de 10^2 e foi omitida do gráfico para permitir uma melhor visualização das curvas. Note que mesmo após 17 min de cessada a excitação, as amostras continuam emitindo com uma intensidade apreciável sendo as amostras CABEN3_1_05 e CABEN1_05_05 as que apresentam maior tempo de decaimento após cessada a excitação. Em testes no laboratório, foi verificado que estas amostras apresentam intensidade visível a olho nu por até 35 minutos (considerando o olho adaptado ao escuro).

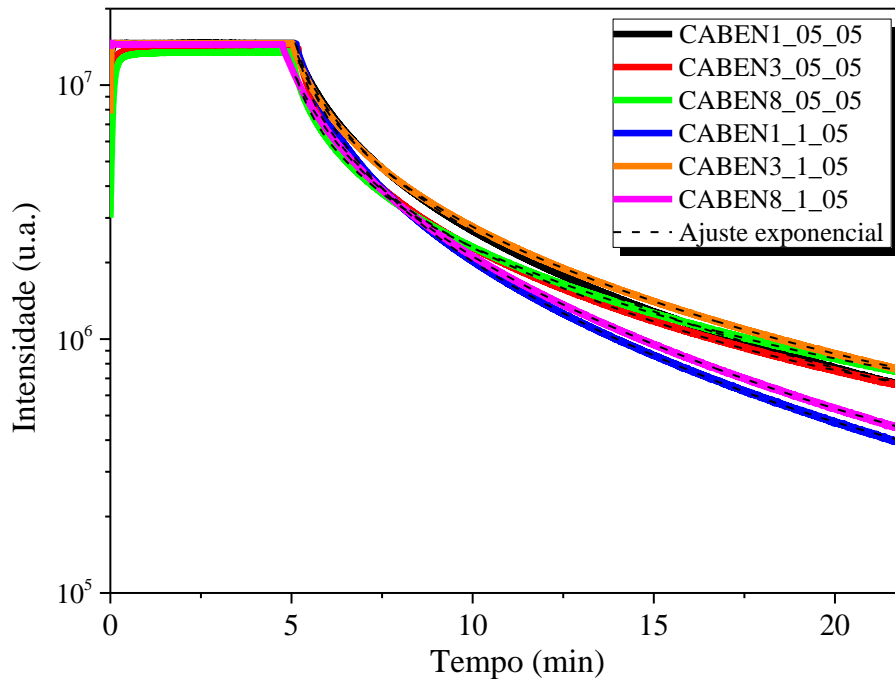


Figura 54 - Curvas de decaimento luminescente para as cerâmicas de CABEN sinterizadas a laser, com excitação em 326 nm por 5 minutos.

Para uma melhor análise foi feito o ajuste da curva de decaimento considerando o decaimento exponencial de acordo com a equação 3, em que $I(t)$ é a intensidade da luz emitida pelo material após cessada a excitação, I_0 é a intensidade num tempo $t = 0$, A_i é a intensidade relativa de cada termo de decaimento e τ_i o tempo de decaimento luminescente característico para as exponenciais. Foram tentados ajustes considerando um, dois e três termos, ou seja, até 3 mecanismos de recombinação atuando

simultaneamente. O modelo que melhor se ajustou foi considerando a soma de três exponenciais, isto é, três mecanismos. A Tabela 2 resume os tempos de decaimento e o fator de qualidade (R^2) obtido através dos ajustes. É possível observar que os valores de τ_i são diferentes, indicando assim que as armadilhas envolvidas no processo luminescente apresentam diferentes profundidades. Em geral, as amostras com menor concentração de B apresentam maiores valores de τ_i , indicando assim que a intensidade de emissão, após cessada o estímulo prévio, é superior as demais cerâmicas. É possível ver ainda que todas as amostras apresentam o valor de R^2 muito próximo de 1, indicando que nada mais pode ser realizado para melhorar para melhorar o ajuste.

$$I(t) = I_0 + \sum_i A_i \exp. (-t / \tau_i) \quad (3)$$

Tabela 2 - Parâmetros obtidos através dos ajustes de três exponenciais para os decaimentos luminescentes das amostras CABEN sinterizadas a laser.

Nomenclatura	τ_1 (s)	τ_2 (s)	τ_3 (s)	R^2
CABEN1_05_05	31,16 ± 0,07	101,67 ± 0,27	391,65 ± 0,96	0,99999
CABEN3_05_05	12,99 ± 0,07	66,11 ± 0,32	324,23 ± 1,27	0,99989
CABEN8_05_05	81,66 ± 0,23	18,93 ± 0,06	380,35 ± 0,87	0,99998
CABEN1_1_05	98,64 ± 0,27	152,65 ± 0,46	598,11 ± 3,49	0,99994
CABEN3_1_05	89,62 ± 0,22	27,16 ± 0,05	338,62 ± 0,74	0,99999
CABEN8_1_05	27,3 ± 0,07	96,44 ± 0,25	396,67 ± 0,89	0,99999

4.5.3. Transmissão óptica do CABEN

Na Figura 55 são apresentadas as curvas de transmitância difusa, medidas à temperatura ambiente, para as amostras CABEN. É importante ressaltar que todas as cerâmicas foram polidas até atingir espessura de 0,5 mm para que todas as amostras estivessem na mesma condição de medida. De acordo com os resultados obtidos, nenhum padrão na variação da transmitância com a concentração dos dopantes foi observado, sendo a cerâmica CABEN3_05_05 a que apresentou maior transmitância, com a aproximadamente 47%, e a cerâmica CABEN8_1_05 a que apresenta menor transmitância, com aproximadamente 34%. Em detalhe na Figura 54, são apresentadas duas fotografias destas cerâmicas que possuem maior e menor transmitância. É observado que é possível ler através da cerâmica translúcida. Esse resultado representa um importante avanço nas aplicações ópticas de cerâmicas com luminescência persistente. Não há relatos da produção de cerâmicas translucidas nas composições em estudo. Contudo, as amostras sem a inserção do B na matriz, apresentam uma transmitância de 45%, ou seja, menor que a transmitância das amostras que contém a inserção do boro

[SOUZA *et al.*, 2017]. É possível ver ainda, que todas as amostras CABEN apresentam absorções em suas curvas de transmitância numa extensão espectral de 500 a 800 nm, atribuídas por sua vez, ao codopante neodímio presente na matriz. É importante lembrar que o CaAl_2O_4 apresenta a estrutura monoclínica e, apesar de ser opticamente anisotrópico, foi obtida uma transparência suficientemente alta.

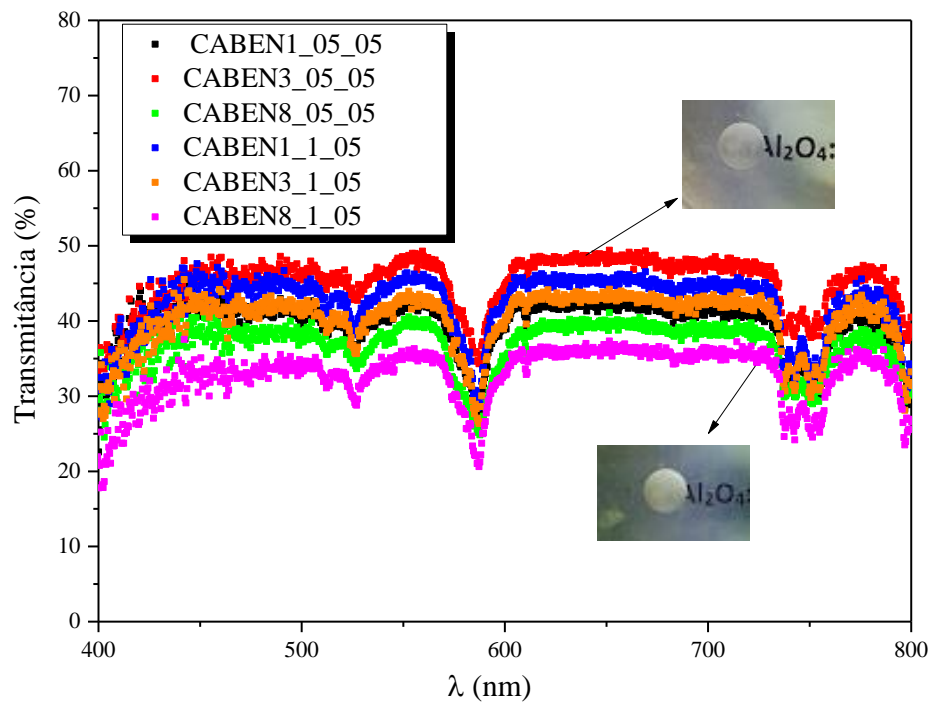


Figura 55 - Transmitância difusa para as cerâmicas CABEN sinterizadas a laser. Em destaque é mostrada fotografias das cerâmicas com maior e menor transmitância.

4.5.4. Conclusões Parciais

Diante dos resultados apresentados, foi constatado o êxito no processo de redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} em atmosfera aberta através da técnica de sinterização a laser. Todas as amostras apresentaram uma banda de emissão centrada em aproximadamente 438 nm (temperatura ambiente), característica da transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} . Os espectros de excitação apresentaram duas bandas de emissão localizadas em 270 nm e 326 nm e um pequeno ombro localizado em 365 nm. Essas duas bandas foram atribuídas, respectivamente, à absorção do Eu^{3+} e do Eu^{2+} . Em todas as amostras também foram observadas as transições $^5D_0-^7F_j$ ($j=0,1,2,3,4$) do Eu^{3+} .

A concentração dos dopantes não afetou significativamente o tempo de emissão das amostras, e todas apresentam longo tempo de decaimento luminescente. Foram observados três mecanismos de decaimento de primeira ordem ocorrendo simultaneamente no processo de decaimento luminescente do CABEN. Finalmente, a transmitância das cerâmicas foi afetada pela concentração dos dopantes, a cerâmica CABEN3_05_05 foi a que apresentou maior transmitância (47%) e cerâmica CABEN8_1_05 a que apresentou menor transmitância (34%). Nenhum padrão de comportamento com a variação da concentração dos dopantes foi observado.

Capítulo 5 – Conclusões

Cerâmicas de SrAl_2O_4 e CaAl_2O_4 dopadas com B, Ge, Eu, Dy e Nd, em diferentes concentrações, foram produzidas com sucesso pela técnica de sinterização a laser. As cerâmicas sinterizadas apresentaram boas características microestruturais, sem distinção entre centro e a borda do corpo cerâmico. Além disso, todas as estequiometrias cristalizaram a fase monoclinica, confirmada pelas análises de raios X e espectroscopia Raman. Esse é um resultado bastante satisfatório, pois para o estudo da luminescência persistente em ambas as matrizes, a formação da fase monoclinica é essencial. A adição de B mostrou eficácia na melhoria da difusão de massa, reduzindo assim dispersores de luz, aumentando dessa forma a transmitância difusa das cerâmicas.

A técnica de sinterização a laser também mostrou-se eficiente para proporcionar a redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} mesmo sem a utilização de atmosfera redutora, sendo todo o processamento realizado em atmosfera aberta. Todas as amostras apresentam emissão característica da transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} nas respectivas matrizes. As amostras apresentam alta intensidade luminescente visível a olho nu com emissão no verde (513 nm) para o SABED, e com emissão na região do azul (440 nm) para o CABEN.

As análises de fotoluminescência mostraram dependência clara com a concentração dos dopantes nas amostras SABED. Foi observado um aumento na intensidade luminescente visível a olho nu com o aumento da concentração de B, além disso, o aumento da absorção na região do visível também foi constatado, sendo este por sua vez, inversamente proporcional à concentração de B e diretamente proporcional à concentração dos dopantes Eu e Dy. O tempo de decaimento luminescente diminui com o aumento da concentração dos dopantes, sendo a amostra SABED1_01_01 a que apresentou o maior tempo de decaimento luminescente. Já nas amostras CABEN, não foram observados padrões de comportamento na emissão/absorção fotoluminescente bem como no decaimento luminescente com a variação da concentração dos dopantes. A transmitância difusa das cerâmicas também foi afetada pela variação da concentração dos dopantes. No SABED foram obtidas amostras com até 60 % de transmitância e para o CABEN até 47 % (CABEN3_05_05). Em particular, quando o B foi substituído pelo Ge, uma das mudanças mais considerável, foi o aumento no tempo de decaimento luminescente.

Por meio dos estudos de PL em função da temperatura no SABED e no SAGED foi observado a presença de duas bandas de emissão, centradas em aproximadamente 444 nm e 523 nm a 13K. Estas por sua vez, foram atribuídas a presença do Eu^{2+} em ambos os sítios não equivalentes do Sr. Foi observado por meio da razão entre as áreas dos picos

($Eu_{\text{Sítio I do Sr}} / Eu_{\text{Sítio II do Sr}}$) uma dependência direta entre o aumento relativo da banda referente ao $Eu_{\text{Sítio I do Sr}}$ com a redução do tempo de decaimento das amostras. Este resultado é inédito na literatura e acredita-se que poderá elucidar o mecanismo de emissão luminescente persistente do sistema $SrAl_2O_4$, porém estudos complementares são necessários.

Finalmente, pela primeira vez na literatura foram apresentadas cerâmicas que apresentam luminescência persistente com transmitância difusa de até 60 % obtidas por meio da técnica de sinterização a laser e em atmosfera aberta. Esse resultado representa um importante avanço para aplicações tecnológicas criando um material com novas características para a indústria.

Capítulo 6 – Sugestões para trabalhos futuros

Apesar dos resultados apresentados neste trabalho serem bastante satisfatórios para a sinterização a laser e propriedade de luminescência persistente das cerâmicas de SrAl_2O_4 e CaAl_2O_4 , acredita-se na possibilidade de otimizar o processo de compactação do pó e com isso melhorar a transparência das cerâmicas. Mudanças como a não inserção do álcool polivinílico no processo de compactação, podem trazer contribuições positivas para o aumento da densidade a verde positivas para o aumento da densidade a verde dos corpos cerâmicos dos corpos cerâmicos, e como consequência maior transparência.

Para uma complementação do estudo sobre os sítios de ocupação do Eu no SABED e no CABEN, se faz necessário realizar medidas de PL em baixas temperaturas e a comparação desses resultados com as respectivas matrizes sem a inserção do B.

A análise por Espectroscopia de absorção de Raios X, principalmente na região de XANES, é essencial para se obter informações sobre as proporções de Eu^{2+} e Eu^{3+} e com isso poder associá-los com a emissão PL em baixa temperatura.

Também existe a necessidade de realizar um estudo sistemático variando a concentração de germânio na matriz do SrAl_2O_4 e no CaAl_2O_4 , pois, assim será possível averiguar a real contribuição que o mesmo poderá trazer.

Análises de termoluminescência em baixa temperatura podem auxiliar no conhecimento dos defeitos, permitindo assim entender o fenômeno de luminescência persistente nesses materiais.

Referências Bibliográficas

- ABRÃO, A., “*Química e Tecnologias das Terras Raras*”, Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, (1994).
- AITASALO, T., HÖLSÄ, J., JUNGNER, H., LASTUSAARI, M., NIITTYKOSKI, J., “*Sol – gel processed Eu^{2+} doped alkaline earth aluminates $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$)*”. J. Alloy. Compd, 341, (2002) 76 – 78.
- AITASALO, T.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; LASTUSAARI, M.; NIITTYKOSKI, J.; PARKKINEN, M.; VALTONEN, R., “ *Eu^{2+} doped calcium aluminates prepared by alternative low temperature routes*”, Opt. Mater., 26, (2004) 113 - 116.
- AITASALO, T.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; LASTUSAARI, M.; NIITTYKOSKI, J., “*Thermoluminescence Study of Persistent Luminescence Materials: Eu^{2+} - and R^{3+} -Doped Calcium Aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, TR^{3+}* ”. Journal of Physical Chemistry B, 110, n.10, (2006) 4589–4598.
- ALVES, Y.G.S., SAMPAIO, D.V., SOUZA, N.R.S., SILVA, D.C., CUNHA, T. R., MENESES, C. T., FONSECA, E. J. S., SILVA, R.S., “*Persistent luminescence properties of $\text{SrB}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ laser-sintered ceramics*”, Optical Materials 70, (2017) 63-68.
- AVDEEVA, M., YAKOVLEV, S., YAREMCHENKO, A. A., KHARTON, V. V., “*Transitions between P_{21} , $P_{63}(\sqrt{3})$, and $P_{63}22$ modifications of SrAl_2O_4 by in situ high-temperature X-ray and neutron diffraction*”, J. Solid State Chem, 180, (2007) 3535–3544.
- AROZ, R., LENNIKOV, V., CASES, R., SANJUÁN, M. L., FUENTE, G. F., MUÑOZ, E., “*Laser synthesis and luminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphors*”, J. Eur. Ceram. Soc., 32, (2012) 4363–4369.
- ALLIX M., CHENU S., VÉRON E., POUMEYROL T., KOUADRI-BOUDJELTHIA A., ALAHRACHÉ S., PORCHER F., MASSIOT D., and FAYON F., “*Considerable Improvement of Long-Persistent Luminescence in Germanium and Tin Substituted ZnGa_2O_4* ”, Chem. Mater., 25, 9, (2013)1600-1606.
- AVCI, N., KORTHOUT, K., NEWTON, M. A., SMET, P. F., POELMAN, D., “*Valence states of europium in CaAl_2O_4 : Eu phosphors*”, Opt. Mater. Express, 2 (3), (2012) 321.
- BLASSE, G., GRABMAIER, B. C., “*Luminescent Materials*”, Berlin: Springer-Verlag, (1994).
- BINNEMANS, K., “*Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials*”, Chemical Review, vol. 109, (2009). p 4283 – 4374.
- BRITO, H. F.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; and RODRIGUES, L. C. V., “*Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work*”, Opt. Mater. Express, 2, n. 4, (2012) 371-381.
- BIERWAGEN J., YOON S., GARTMANN N., WALFORT B. and HAGEMANN H. “*Thermal and concentration dependent energy transfer of Eu^{2+} in SrAl_2O_4* ”, Optical Materials Express 793 (2016).
- BOTTERMAN J., JOOS J. J. and SMET F. P. “*Trapping and detrapping in SrAl_2O_4 : Eu, Dy persistent phosphors: Influence of excitation wavelength and temperature*”, Physical Review B 90, (2014) 085147.

CASTELLANOS, M.; WEST, A.R.; “*Deviations from Vegard's law in oxide solid solutions*”. *The systems $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{--MgO}$ and $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{--Na}_2\text{TiO}_3$* ”, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 76, (1980) 2159–2169.

CLABAU, F., “*Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu^{2+} -Doped SrAl_2O_4 with Codopants Dy^{3+} and B^{3+}* ”, Chemistry of Materials, 17, (2005) 3904–3912.

CAN-UC B., MONTES-FRAUSTO J. B., JUAREZ-MORENO K., LICEA-RODRIGUEZ J., ROCHA-MENDOZA I., HIRATA G. A., “*Light sheet microscopy and SrAl_2O_4 nanoparticles codoped with $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ ions for cancer cell tagging*”, J. Biophotonics, (2018) 1–8.

COTTON, S.A., “*Lanthanide and actinide chemistry*”, Chichester, England; Hoboken, NJ: Wiley, (2006).

CHEN, X. Y.; LI, Z.; BAO, S. P.; JI, P. T., “*Porous MAl_2O_4 : Eu^{2+} (Eu^{3+}), Dy^{3+} ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) phosphors prepared by Pechini-type sol–gel method: The effect of solvents*”, Opt. Mat., 34, (2011) 48–55.

CHEN, R.; MCKEEVER, S. W. S., “*Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*”, World Scientific, New Jersey, USA, (1997).

CHEN D., CHEN Y., LU H., and JI Z., “*A Bifunctional $\text{Cr/Yb/Tm: Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Phosphor with Near-Infrared Long-Lasting Phosphorescence and Upconversion Luminescence*”, Inorg. Chem., 53, (2014) 8638–8645.

CHANG, Y-L, HSIANG, H-I, LIANG, M-T., “*Characterizations of Eu, Dy co-doped SrAl_2O_4 phosphors prepared by the solid-state reaction with B_2O_3 addition*”, Journal of Alloys and Compounds, 461 (2008) 598–603.

CLARK. R.J.H., DINES. T.J., “*Resonance Raman-Spectroscopy, and its Application to Inorganic-Chemistry*”, Ang. Chem. Int. Ed. English 25, (1986) 131.

CUI T., MA P., SHENG Y., ZHENG K., ZHOU X., XU C., ZOU H., SONG Y., “*Preparation of $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Nd^{3+} and $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} long afterglow luminescent materials using oil shale ash*”, Optical Materials 67 (2017) 84–90.

DELGADO T., AJOUBIPOURA S., AFSHANIA J., YOONB S., WALFORTC B., HAGEMANN H. “*Spectroscopic properties of Dy^{3+} - and Dy^{3+} , B^{3+} - doped SrAl_2O_4* ”. Optical Materials 89 (2019) 268–275.

DIAS A., MOREIRA R. L., “*Polarization-resolved Raman modes of monoclinic SrAl_2O_4 ceramics*”, Raman Spectrosc. (2018) 1–8.

DORENBOS P., “*Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals*”, J. Lumin, 108 (1-4), (2004) 301–305.

DOREMBOS, P., “*Mechanism of Persistent Luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} Codoped Aluminate and Silicate Compounds*”, J. Electrochem. Soc., 152 (7), (2005) 107–110.

ECKHOUT, K.V., SMET, P. F., and POELMAN, D., “*Persistent Luminescence in Eu^{2+} -Doped Compounds: A Review*”, Materials, 3, (2010) 2536–2566.

- ESCRIBANO, P., MARCHAL, M., SANJUANB, M. L., ALONSO-GUTIERREZ, P., JULIANA, B., CORDONCILLOA, E., “*Low temperature synthesis of SrAl_2O_4 by a modified sol-gel route: XRD and Raman characterization*”, J. Solid State Chem., 178, (2005) 1978–1987.
- FUKUDA, K., FUKUSHIMA, K., “*Crystal structure of hexagonal SrAl_2O_4 at 1073K*”, J. Solid State Chem., 178, (2005) 2709–2714.
- FURETTA, C.; KITIS G., “*Models in thermoluminescence*”, Journal of Materials Science, **39** (7), (2004) 2277–2294.
- GABBOTT, P., “*Principles and applications of thermal analysis*”. Oxford; Ames, Iowa: Blackwell Pub, (2008).
- GERMAN, R. M., “*Sintering: Theory and Practice*”, New York, John Wiley & Sons, (1996).
- GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A., “*Chemistry of the Elements*”. New York, Elsevier, (1997).
- GÓMEZ, S. L.; LOPES, C. S.; BERNAL-CARDENAS, A. A.; LENART, V. M.; TURCHIELLO, R. F., “*Montagem experimental de baixo custo da técnica da lâmina para a caracterização de um feixe laser do tipo Gaussiano*”, Revista Brasileira de Física Tecnológica Aplicada, **3**, n.1, (2016) 18–29.
- GOLDSTEIN, J., “*Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*”. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers (2003).
- HÖLSÄ, J., “*Persistent luminescence beats the afterglow: 400 years of persistent luminescence*”. The Electrochemical Society Interface, 18, n.4, (2009) 42 – 45.
- HARANATH, D., SHARMA, P., CHANDER, H.; and., “*Optimization of boric acid content in developing efficient blue emitting, long persistent phosphor*”, J. Phys. D: Appl. Phys. 38, (2005) 371–375
- HERNÁNDEZ, M.T., GONZÁLEZ, M., “*Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating*”, J.Eur. Ceram.Soc., **22**, (2002) 2861–2868.
- HENDERSON, C.M.B., TAYLOR, D., “*The structural behaviour of the nepheline family: (1) Sr and Ba aluminates (MAI_2O_4)*”, Mineral. Mag., 45, (1982) 111–127.
- ION, J. C., “*Laser Processing of Engineering Materials*”, Elsevie, (2005).
- JANAKOVÁ, S., SALAVCOVA, L., RENAUDIN, G., FILINCHUK, Y., BOYER, D., BOUTINAUD, P., “*Preparation and structural investigations of sol-gel derived Eu^{3+} -doped CaAl_2O_4* ”, J.Phy.Chem.Sol., 68, (2007) 1147–1151.
- JESUS, L.M., SANTOS, J.C.A., SAMPAIO, D.V., BARBOSA, L.B., SILVA, R.S., M'PEKO, J.-C., “*Polymeric synthesis and conventional versus laser sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}$ electroceramics: (micro) structures, phase development and dielectric properties*”, J. Alloys Compd., 654, (2016) 482 – 490.
- JU, G., HU, Y., CHEN, L., WANG, X., MU, Z., “*Recent progress in Eu^{2+} -activated phosphate persistente phosphors*” Optical Materials, 36, (2014) 1920–1923.
- JU, G., HU, Y., CHEN, L., WANG, X., MU, Z., “*Concentration quenching of persistent luminescence*”, Phys. B, 415, (2013) 1–4.

KANG, S. J. L., “*Sintering, densification, grain growth & microstructure*”, Oxford, Elsevier, (2005).

KAIYA, K.; TAKAHASHI, N.; NAKAMURA, T.; MATSUZAWA, T.; SMITH, G.; RIEDI, P., “*EPR studies of europium (II)-doped strontium aluminate phosphors*”, J. Lumin., 1073, (2000) 87-89:

KANNATEY-ASIBU, E. “*Principles of laser materials processing*”, Wiley, (2009).

LASTUSAARI, M., LAAMANEN, T., MALKAMÄKI, M., ESKOLA, K. O., KOTLOV, A., CARLSON, S., WELTER, E., BRITO, H. F., BETTINELLI, M., JUNGNER, H., and HÖLSA, J., “*The Bologna Stone: history’s first persistent luminescent material*”, Eur. J. Mineral, 24, (2012) 885–890.

LAWES, G., “*Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*”. London: John Wiley&Sons (1987).

LIEPINA V., MILLERS D., SMITS K., ZOLOTARJOVS A., BITE I. “*X-ray excited luminescence of SrAl_2O_4 : Eu, Dy at low temperatures*”. Journal of Physics and Chemistry of Solids 115 (2018) 381–385.

LIEPINA V., MILLERS D., SMITS K. “*Tunneling luminescence in long lasting afterglow of SrAl_2O_4 : Eu, Dy*”, Journal of Luminescence 185 (2017) 151–154.

LIANG K., QI Y., and LU C., “*Temperature-dependent Raman scattering in ferroelectric $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.5, 0.85$) single crystals*” Journal of Raman Spectroscopy, v.40, no.12, (2009) 2088–2091.

LIU Z., CHEN W., XIN S., FAN X., BIAN W., YU X., QIU J. and XU X. “*Effects of the deep trap s on the thermal -stability property of CaAl_2O_4 : Eu^{2+} phosphor*”. Journal American Ceramic Society. In press 2018.

MATSUZAWA, T.; AOKI, Y.; TAKEUCHI, N.; and MURAYAMA, Y., A New Long “*Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl_2O_4 : $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$* ”, J. Electrochem. Soc., 143, (1996) 2670.

MACEDO, Z.S., SILVA, R.S., VALERIO, M.E.G., “*Laser-Sintered Bismuth Germanate Ceramics as Scintillator Devices*”, J. Am. Ceram. Soc., 87 (6), (2004) 1076.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C., “*Terras raras: aplicações industriais e biológicas*”, Química Nova, v. 28, n. 1, (2005) 111–117.

MCKEEVER, S. W. “*Thermoluminescence of Solids*”, New York: Cambridge University Press, (1985).

MOORE, R. E., RHO, HONG-SANG, “*Chemical Synthesis of Monocalcium Aluminate Powders*”, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 32 (6), (1993) 369-376.

MOTHUDI, B. M.; NTWAEABORWA, O. M.; BOTHA, J. R.; SWART, H. C., “*Photoluminescence and phosphorescence properties of MAl_2O_4 : $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) phosphors prepared at an initiating combustion temperature of 500 °C*”, Physica B, 404, (2009) 4440–4444.

NAG, A.; KUTTY, T.R.N., “*Role of B_2O_3 on the phase stability and long phosphorescence of SrAl_2O_4 : Eu, Dy*”, Journal of Alloys and Compounds, 354, (2003) 221–231.

NICHOLS E.L. “*Fluorescence and Phosphorescence*”, State Meeting, (1906) 219 - 238.

NAZAROV M., NOR NAZIDA A., CALYN S. C. M., AZIZ N. M. A. and AHMAD-FAUZI M.N., “*LOW-TEMPERATURE LUMINESCENCE OF NANOSIZED $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$* ”, Moldavian Journal of the Physical Sciences, Vol. 11, (2012) 1-2.

NAZAROV M., BRIK M.G., SPASSKY D., TSUKERBLAT B. “*Crystal field splitting of 5d states and luminescence mechanism in $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphor*”, Journal of Luminescence 182 (2017) 79–86.

NIITTYKOSKI, J., AITASALO, T., HOLSA, J., JUNGNER, H., LASTUSAARI, M., PARKKINEN, M., TUKIA, M., “*Effect of boron substitution on the preparation and luminescence of Eu^{2+} doped strontium aluminates*”, Journal of Alloys and Compounds, 374, (2004) 108–111.

OLIVEIRA, T.C., SILVA, M. S., JESUS, L. M., SAMPAIO, D. V., SANTOS, J. C. A., SOUZA, N. R. S., SILVA, R. S., “*Laser sintering and radioluminescence emission of pure and doped Y_2O_3 ceramics*”, Ceram. Int., 40, (2014) 16209–16212.

OLIVEIRA, Y. A. R., “*Contribuição ao estudo dos níveis de energia em sistemas contendo íons Ln^{3+}* ”, Universidade Federal de Sergipe, (2016).

PEI, Z., and SU, Q., “*The valence change from RE^{3+} SrB_4O_7 : RE prepared in air and to RE^{2+} (RE = Eu, Sm, Yb) in the spectral properties of RE^{2+}* ”, J. Alloys Comp., 198, (1993) 51-53.

PECHINI, M., “*Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods to form the capacitor*”. U.S. Patent. n. 3, (1967) 330 – 697.

PENG, T., HUAJUN, L., YANG, H., YAN, C., “*Synthesis of SrAl_2O_4 : Eu, Dy phosphor nanometer powders by sol– gel processes and its optical properties*”, Mater. Chem. Phys, 85, (2004) 68–72.

QIU, X.; XU, Y.; QIAO, X., “*Synthesis of SrAl_2O_4 from a mixed-metal citrate precursor*”, Mater. Lett, v. 61, (2007) 2731–2734.

REZENDE, M.V.S., MONTES, P. J. R., SOARES, F.M.S., SANTOS, C. and VALERIO, M.E.G., “*Influence of co-dopant in the europium reduction in SrAl_2O_4 host*”, J. Synchrotron Rad., 21, (2014) 143–148.

REZENDE, M.V. S., VALERIO, M.E.G., JACKSON, R.A., “*Study of $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ reduction in BaAl_2O_4 : Eu prepared in different gas atmospheres*” Mater. Res. Bull. 61, (2015) 348–351.

ROJAS-HERNANDEZ R. E., RUBIO-MARCOS F., MIGUEL RODRIGUEZ Á., FERNANDEZ J. F.; “*Long lasting phosphors: SrAl_2O_4 : Eu, Dy as the most studied material*”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81, (2018) 2759–2770.

ROJAS-HERNANDEZ R. E., MORE W., RUBIO-MARCOS F., FERNANDEZ J. F., “*Investigating Raman spectra and density functional theory calculations on SrAl_2O_4 polymorphs*”. J Raman Spectrosc, (2018) 1–11.

ROIG, A. P., “*Síntesis y procesamiento de materiales inorgánicos por láser*”, tese de doutorado, Instituto de Ciência de Materiais, Universidade de Valência, (2008).

SAMPAIO, D.V., SOUZA, N.R.S., SANTOS, J.C.A., SILVA, D.C., FONSECA, E.J.S., KUCERA, C., FAUGAS, B., BALLATO, J., SILVA, R.S., “*Translucent and persistent luminescent SrAl_2O_4 : $\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ ceramics*”, Ceram. Int. 42 (2015) 4306-4312.

- SANTOS, J.C.A., SILVA, E.P., SAMPAIO, D.V., SOUZA, N.R.S., ALVES, Y.G.S., SILVA, R.S., “*Radioluminescence emission of YAG:RE laser-sintered ceramics*”, Mater. Lett. 160, (2015) 456–458.
- SANTOS J.C.A., SILVA E.P., SOUZA N.R.S., ALVES Y.G.S., SAMPAIO D.V., KUCERAC C., JACOBSON L.G., BALLATOC J., SILVA R.S., “*Laser sintering and photoluminescence study of Tb-doped yttrium aluminum garnet ceramics*”, Ceramics International 45 (2019) 3797-3802.
- SANTOS, Jr. B. F., REZENDE, M.V.S., MONTES, P. J. R., ARAUJO, R.M., SANTOS, M.A.C, VALERIO M.E.G., “*Spectroscopy study of SrAl₂O₄:Eu³⁺*”, J. Lumin. 132, (2012) 1015–1020.
- SILVA, R. S., and HERNANDES A. C., “*Laser Sintering of BaTiO₃ Ceramics obtained from Nanometric Powders*”, Materials Science Forum, Vols. 514-516, (2006) 1216-1220.
- SOUZA, N. R. S., SILVA, R. S., “*Síntese e sinterização a laser de cerâmicas de SrAl₂O₄:Eu,Dy*”, Scientia Plena, 8, 034809 (2012).
- SOUZA, N.R.S., Silva, D.C., SAMPAIO, D.V, REZENDE, M.V.S., KUCERA, C., TROFIMOV, A.A., JACOBSON, L.G., BALLATO, J., SILVA, R.S., “*Laser sintering of persistent luminescent CaAl₂O₄:Eu²⁺Dy³⁺ ceramics*”, Optical Materials, 68, (2017) 2-6.
- SHARMA V., DAS A., KUMAR V., KUMAR V., VERMA K., SWART H.C. “*Combustion synthesis and characterization of blue long lasting phosphor CaAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ and its novel application in latent fingerprint and Lip mark detection*”. Physica B: Condensed Matter. 535, (2017) 149-156.
- SHANNON, R.D., “*Revised Effective Ionic Radii and Systematics Studies of Interatomic Distances Halids and Chalcogenides*”, Acta Crystallogr. A, 32, (1976) 751 – 767.
- TAI, L.W.; LESSING, P. A., “*Modified resin-intermediate processing of perovskite powders. Part I. Optimization of polymeric precursors*”, J. Mater. Res., 7, (1992) 502–510.
- TERRASCHKE H., SUTA M., ADLUNG M., MAMMADOVA S., MUSAYEVA N., JABBAROV R., NAZAROV M., and Claudia W., “*SrAl₂O₄:Eu²⁺(Dy³⁺) Nanosized Particles: Synthesis and Interpretation of Temperature-Dependent Optical Properties*”, Journal of Spectroscopy, (2015) 12.
- UEDA, J.; SHINODA, T.; TANABE, S., “*Evidence of three different Eu²⁺ sites and their luminescence quenching processes in CaAl₂O₄:Eu²⁺*”, Optical Materials, 41, (2015) 84–89.
- STEEN, W.M. and MAZUMDER J., “*Laser Material Processing*”, Springer, (2010).
- WANG, J.; Su, Q.; WANG, S., “*Blue and red long lasting phosphorescence (LLP) in β -Zn₃(PO₄)₂: Mn²⁺, Zr⁴⁺*”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66, (2005) 1171-1176.
- WANG, S. F.; ZHANG, J.; LUO, D. W.; GU, F.; TANG, D. Y.; DONG, Z. L.; TAN, G. E. B.; QUE, W. X.; ZHANG, T. S.; LI, S.; KONG, L. B., “*Transparent ceramics: Processing, materials and applications*”, Progress in Solid State Chemistry, 41, (2013) 20 – 54.
- WANG, L., ZHU, Y., “*Preparation of nano-sized SrAl₂O₄ using an amorphous hetero-nucleus complex as a precursor*”, J. All. Comp., 370, (2004) 276–280.
- WANG D., YIN Q., LI Y., WANG M., “*Concentration quenching of Eu²⁺ in SrO Al₂O₃:Eu²⁺ phosphor*”, J. Lumin., 97, (2002) 1–6.

- WILL, G., *“Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-stage Method”*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2006) 1-3.
- WILHELM, B., ROMANO, V., and WEBER, H.P., *“Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in Al-Codoped Silica Glasses Fabricated by the Sol-Gel Technique and CO_2 -Laser Processing”*, J. Sol-Gel Sci. Technol., 32, (2004) 259–262.
- WIGLUSZ, R.J., GRZYB, T., LUKOWIAK, A., BEDNARKIEWICZ, A., LIS, S., STREK, W., *“Tuning luminescence properties of Eu^{3+} doped CaAl_2O_4 nanophosphores with Na^+ co-doping”*, J. Lumin., 133, (2013) 102–109.
- WU S., PAN Z., CHEN R., LIU X., *“Long Afterglow Phosphorescent Materials”*, SpringerBriefs in Materials, (2017).
- WYBOURNE, G. B., *“Spectroscopic Properties of Rare Earths”*. New York. London. Sydney, John Wiley & Sons, (1965).
- WANG Z., WANG W., ZHOU H., ZHANG J., PENG S., ZHAO Z., AND WANG Y., *“Superlong and Color-Tunable Red Persistent Luminescence and Photostimulated Luminescence Properties of $\text{NaCa}_2\text{GeO}_4\text{F}:\text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}$ Phosphor”*, Inorganic Chemistry, (2016).
- YEN W. M., SHIONOYA S., YAMAMOTO H., *“Fundamentals of phosphors”*, CRL Press, Taylor & Francis Group, (2007).
- YU Y., WANG J., WANG J., LI J., ZHU Y., LI X., SONG X., GE M. *“Structural characterization and optical properties of long-lasting $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ phosphors synthesized by microwave-assisted chemical co-precipitation”*. Journal of Rare Earths. 35 (7) (2017); p. 652.
- YANG Y., ZHENG S., FU X., ZHANG H. *“Remote and portable mechanoluminescence sensing system based on a $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ film and its potential application to monitoring the safety of gas pipelines”*, PtiK - International Journal for Light and Electron Optics, (2017).
- XIAO, L., MENG, S., JUNYING, Z., TIA nmIN, W., *“Effect of mixing process on the luminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ long afterglow phosphors”*, J. Rare Earths, 28 (1), (2010) 150.
- XUE, Z., DENG, S., LIU, Y., *“Synthesis and luminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ nanosheets”*, Physica B, 407, (2012) 3808–3812.
- ZHANG, Y.; CHEN, J.; XU, C.; LI, Y.; SEO, H. S.; *“Photoluminescence and abnormal reduction of Eu^{3+} ions in $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ nanophosphors calcined in air atmosphere”*; Physica B, 472, (2015) 6–10.
- ZHANG Q.; LIU X.; QIAO Y.; QIAN B.; DONG G.; RUAN J.; ZHOU Q.; QIU J.; CHEN D.; *“Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in Eu-doped high silica glass prepared in air atmosphere”*, Optical Materials, 32, (2010) 427–431.
- ZHANG C.; YANG J.; LIN C.; LI C.; LIN J.; *“Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) in air condition”*, Journal of Solid State Chemistry, 182, (2009) 1673–1678.

Anexo I – Produção acadêmica



Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/optmat

Persistent luminescence properties of $\text{SrB}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ laser-sintered ceramics

Y.G.S. Alves^a, D.V. Sampaio^a, N.R.S. Souza^a, D.C. Silva^a, T.R. Cunha^a, C.T. Meneses^a,
E.J.S. Fonseca^b, R.S. Silva^{a,*}

^a Group Functional Nanomaterials, Physics Department, Federal University of Sergipe, 49100-000, São Cristóvão, SE, Brazil

^b Group of Optical and Nanoscopy (GON), Physics Institute, Federal University of Alagoas, 57072-900, Maceió, AL, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 April 2017

Received in revised form

8 May 2017

Accepted 9 May 2017

Keywords:

Laser sintering

Persistence luminescence

Strontium aluminate

Translucent ceramics

Boron

ABSTRACT

This paper describes the use of a laser sintering technique to produce persistent luminescence $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ ceramics, doped with boron that exhibit enhanced translucency in the visible/near infrared spectral range. In this technique, a CO_2 laser is used as the main heat source for sintering with no atmospheric control. The ceramics, sintered at a power density of 3.1 W/mm^2 , yielded a single monoclinic SrAl_2O_4 phase, a homogeneous grain size distribution, and transmittance of up to 50% over 400 nm–800 nm. Even when sintered in air, the ceramics exhibited the characteristic green emission from Eu^{2+} ions, which corresponds to the $5d \rightarrow 4f$ transition at 514 nm. The method of inserting the boron into the matrix is the key to improving the transparency of ceramics.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matlet

Radioluminescence emission of YAG:RE laser-sintered ceramics

J.C.A. Santos, E.P. Silva, D.V. Sampaio, N.R.S. Souza, Y.G.S. Alves, R.S. Silva^{*}

Department of Physics, Federal University of Sergipe, CEP 49100, São Cristóvão, Sergipe, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 April 2015

Received in revised form

25 July 2015

Accepted 2 August 2015

Available online 4 August 2015

Keywords:

YAG

Laser sintering

Radioluminescence

Ceramic materials

ABSTRACT

A laser sintering technique was used to consistently and quickly sintering yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics doped with Ce^{3+} , Tb^{3+} , or Eu^{3+} . The ceramic powders were synthesized by the polymeric precursor method presenting single crystalline phase after calcination at 1000°C for 6 h. The ceramics were sintered by a laser sintering technique in which a CO_2 laser is used as the main heating source. The laser-sintered ceramics presented high relative density (97%), low microstructural damage, and homogeneous grain size. The total processing time for YAG laser sintering was 11 min, which is remarkably lower than conventional sintering process in electric furnace. The radioluminescence (RL) emission of doped laser-sintered YAG ceramics were determined and their RL spectra presented the characteristic emissions of the dopants. Unexpectedly, despite the low concentration of dopants used in this work, the main emission of Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) was presented at 595 nm, in the green spectral region.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

Laser sintering and photoluminescence study of Tb-doped yttrium aluminum garnet ceramics

J.C.A. Santos^{a,b}, E.P. Silva^b, N.R.S. Souza^b, Y.G.S. Alves^b, D.V. Sampaio^b, C. Kucera^c,
L.G. Jacobsohn^d, J. Ballato^{c,d}, R.S. Silva^{b,*}

^a Center of Exact and Technological Science, Federal University of Recôncavo of Bahia, Cruz das Almas, BA 44380-000, Brazil

^b Department of Physics, Federal University of Sergipe, São Cristóvão, SE 49100-000, Brazil

^c Center for Optical Materials Science and Engineering Technologies, Clemson University, Anderson, SC 29625, USA

^d Department of Materials Science and Engineering, Clemson University, Clemson, SC 29634, USA

ARTICLE INFO

Keywords:

Laser sintering
Y₃Al₅O₁₂
Terbium
Ceramics
Photoluminescence

ABSTRACT

This work focuses on the fabrication and luminescent characterization of Tb-doped yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂:Tb; YAG:Tb) ceramics produced using the laser sintering technique. In this technique, a CO₂ laser is employed as the main heating source to promoting the sintering. YAG powders with different Tb concentrations were prepared by the polymeric precursor method and presented single cubic crystalline phase after calcination at 1000 °C in air for 2 h. Ceramic bodies were fabricated by laser sintering of uniaxially pressed pellets using a CO₂ laser at a power level of 3.3 ± 0.1 W/mm² for 90 s. To sintering, the green sample were put inside a sample holder, that improved the density, microstructure and avoided ablation effect. The resultant ceramics exhibited a high relative density of about 98–99 ± 1%, good microstructural homogeneity as verified by scanning electron microscopy, and a single cubic crystalline phase as determined by X-ray diffraction. X-ray absorption near edge structure measurements taken at the Tb L_{2,3} edge showed Tb to be exclusively in the trivalent state.

Chemical Engineering Journal 355 (2019) 439–447



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej

Enhanced stability and electrocatalytic properties of Ti/Ru_xIr_{1-x}O₂ anodes produced by a new laser process

G.O.S. Santos^{a,b}, L.R.A. Silva^{a,b}, Y.G.S. Alves^c, R.S. Silva^{c,*}, K.I.B. Eguluz^{a,b}, G.R. Salazar-Banda^{a,b}

^a Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia, Instituto de Tecnologia e Pesquisa, CEP 49032-490 Aracaju, SE, Brazil

^b Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, CEP 49032-490 Aracaju, SE, Brazil

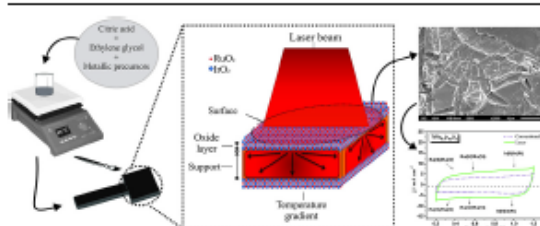
^c Grupo de Nanomateriais Fundamentais, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, Campus Universitário, CEP 49100-000, São Cristóvão, SE, Brazil



HIGHLIGHTS

- A new, fast and economically attractive process to produce MMO anodes is presented.
- A CO₂ laser is used as heating source to synthesized MMO anodes.
- The present method is 20 times faster than conventional synthesis method.
- An enhanced stability of 60% and higher electrocatalytic activity of 90% was achieved.

GRAPHICAL ABSTRACT



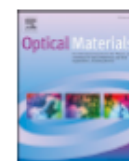
ARTICLE INFO

Keywords:

MMOs
Laser processing
Ruthenium dioxide
Iridium dioxide
Electrocatalysis

ABSTRACT

This work introduces a fast and pioneering method to synthesize mixed metal oxides (MMO) anodes using a CO₂ laser as the only heating source. For comparison purposes, ruthenium-iridium MMO (Ru_xIr_{1-x}O₂, x = 0.9 or 0.5) anodes were prepared by laser, as well as by conventional heating. The laser-prepared anodes were heated at a power density of 0.22 W/mm² with a dwell time of 13 min. This procedure was repeated 4 times achieving a mass density of 1.2 mg cm⁻², corresponding to a nominal thickness around 2–3 μm. Using these conditions, the total laser-procedure 1 h, which is remarkably faster compared with conventional process using an electric furnace as this can last for several hours. The laser-prepared anodes presented electrochemical active surface area and stability 1.9 and 1.6 times, respectively, larger than those prepared by conventional heating. Furthermore, among the prepared anodes, the laser Ti/Ru_{0.9}Ir_{0.1}O₂ showed the highest electrocatalytic activity while laser Ti/Ru_{0.5}Ir_{0.5}O₂ was the most stable. Finally, this report opens up the opportunity to employ the laser energy as a potential heat source for the synthesis of high quality MMO anodes with modulated properties.



Structural, microstructural, and luminescent properties of laser-sintered Eu-doped YAG ceramics



J.C.A. Santos^{a,b,*}, E.P. Silva^b, D.V. Sampaio^b, Y.G.S. Alves^b, M.V.S. Rezende^b, C. Kucera^c,
J. Ballato^{c,d}, R.S. Silva^{b,c}

^a Center of Exact and Technological Science, Federal University of Recôncavo of Bahia, Cruz das Almas, BA, 44380-000, Brazil

^b Group Functional Nanomaterials, Physics Department, Federal University of Sergipe, 49100-000, São Cristóvão, SE, Brazil

^c Center for Optical Materials Science and Engineering Technologies, Clemson University, Anderson, SC, 29625, USA

^d Department of Materials Science and Engineering, Clemson University, Clemson, SC, 29634, USA

ARTICLE INFO

Keywords:

Laser sintering
Y₃Al₅O₁₂
Europium
Photoluminescence
Ceramics

ABSTRACT

This work reports the laser sintering of Eu doped Y₃Al₅O₁₂ (YAG:Eu) ceramics and their luminescent response as a function of Eu concentration. The laser sintering technique consists of using a CO₂ laser to thermally activate the sintering process. The YAG:Eu powders were synthesized by a polymeric precursor method and yielded single cubic crystalline phase particles after calcination at 1000 °C for 2 h as determined by x-ray diffraction. The laser-sintered ceramics with a total sintering time of 7 min exhibited high relative density and homogeneous microstructure. The photoluminescent spectra of the YAG:Eu laser-sintered ceramics presented the well-known Eu³⁺ emissions along with two additional bands associated with Eu²⁺, as confirmed by XANES, even when sintered in air.